

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Extracción de Cu(II) y Zn(II) con ácidos resínicos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Ramón Tapia Merino

DIRECTOR:

Segundo Jiménez Gómez

Madrid, 2015

TP
1923
020

José Ramón Tapia Merino



7-53-00214-6

EXTRACCION DE CU(II) Y ZN(II) CON ACIDOS RESINICOS

Departamento de Química Industrial
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1985



Colección Tesis Doctorales. Nº

20/85

© José Ramón Tapia Merino
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 28015 Madrid
Madrid, 1985
Xerox 9400 X 721
Depósito Legal: M-2354-1985

JOSE RAMON TAPIA MERINO

EXTRACCION DE Cu(II) Y Zn(II) CON ACIDOS RESINICOS

Director:

Prof. Dr. D. SEGUNDO JIMENEZ GOMEZ,
Director del Departamento de Química
de la E.T.S. de Ingenieros Agrónomos
de la
Universidad Politécnica de Madrid.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

AÑO 1982



PROF. DR. SEGUNDO JIMENEZ GOMEZ
CATEDRATICO DE QUIMICA Y QUIMICA ANALITICA

CUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AGRONOMOS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
MADRID

SEGUNDO JIMENEZ GOMEZ, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AGRONOMOS DE LA UNIVERSIDAD POLITECNICA DE MADRID, HACE CONSTAR:

- 1º.- Que por Oficio de fecha diecinueve de abril de mil novecientos setenta y nueve la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid aceptó el título "Extracción de cationes con ácidos resínicos" sobre el que había de versar el trabajo de tesis doctoral del Licenciado en Ciencias Químicas D. JOSE RAMON TAPIA MERINO y, asimismo, al que suscribe como director del mismo.
- 2º.- Que el Sr. Tapia Merino ha realizado el citado trabajo en los Laboratorios del Departamento del que es titular el que suscribe.
- 3º.- Que como director del mismo autoriza su presentación en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, para aspirar al grado de Doctor.
- 4º.- Que el Profesor Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Director del Departamento de Química Analítica de la citada Facultad, ha aceptado ser ponente y padrino del mismo.

Y para que así conste y a los efectos de cumplir los trámites legales que procedan, firmo el presente en Madrid, a veintidós de julio de mil novecientos ochenta y dos.

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de la Universidad Politécnica de Madrid, bajo la dirección de su titular el Prof. Dr. D. Segundo Jiménez Gómez, a quien agradezco profunda y sinceramente su continuo estímulo y las orientaciones, directrices y enseñanzas de todo tipo que de él he recibido.

También agradezco muy especialmente a la Prof. Dra. Dña. María Isabel Rico Selas su inestimable ayuda y apoyo, así como su asesoramiento directo durante toda la realización de este trabajo.

Asimismo, deseo agradecer muy sinceramente al Prof. Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Catedrático de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, el que haya aceptado patrocinar esta tesis en la citada Facultad.

Finalmente, no puedo omitir mi recuerdo de gratitud para todos aquellos amigos y compañeros que, de alguna forma, me han ayudado en su realización.

INDICE

	pág.
I. OBJETO E INTRODUCCION.....	1
II. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.	
II.1 <u>Colofonia y ácidos resínicos</u>	4
II.1.1 Caracteres generales y utilización de la colofonia ..	4
II.1.2 La fracción ácida de la colofonia.....	8
II.2 <u>Extracción de cationes mediante ácidos carboxílicos</u>	18
II.2.1 Generalidades sobre la técnica de extracción.....	18
II.2.2 Los ácidos carboxílicos como extractantes de cationes.	25
III. PROCEDIMIENTO OPERATORIO.	
III.1 <u>Métodos analíticos</u>	37
III.1.1 Caracterización del ácido abiético reactivo y deter- minación del mismo en la colofonia.....	37
III.1.2 Determinación del cobre y el zinc.....	54
III.2 <u>Aparatos y reactivos</u>	57
IV. ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL COBRE(II).	
IV.1 <u>Ensayos previos</u>	59
IV.2 <u>Estudio de las variables operativas que influyen sobre la extracción del Cu(II) con ácido abiético</u>	68
IV.2.1 Influencia del pH.....	68
IV.2.2 Influencia de la concentración de tampón.....	73
IV.2.3 Influencia de la concentración de ácido abiético.....	78

IV.2.4 Influencia de la concentración del cobre en la fase acuosa.....	82
IV.2.5 Influencia de la fuerza iónica.....	85
IV.2.6 Influencia de algunos agentes complejantes del cobre.	87
IV.3 <u>Establecimiento de la reacción de extracción</u>	92
IV.3.1 Deducción de la estequiometría de la especie extraída	92
IV.3.2 Propiedades espectroscópicas de la fase orgánica.....	101
IV.4 <u>Extracción del Cu(II) con colofonia</u>	105
IV.5 <u>Reextracción del Cu(II)</u>	111

V. ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL ZINC(II).

V.1 <u>Ensayos previos</u>	116
V.2 <u>Estudio de las variables operativas que influyen sobre la extracción del Zn(II) con ácido abiético</u>	118
V.2.1 Influencia del pH.....	118
V.2.2 Influencia de la concentración de ácido abiético.....	122
V.2.3 Influencia de la concentración del zinc en la fase acuosa.....	125
V.2.4 Influencia de la fuerza iónica.....	129
V.2.5 Influencia de algunos agentes complejantes del zinc ..	130
V.3 <u>Establecimiento de la reacción de extracción</u>	133
V.4 <u>Extracción del Zn(II) con colofonia</u>	140
V.5 <u>Reextracción del Zn(II)</u>	142

VI. NOTA FINAL.....	148
VII. CONCLUSIONES.....	149
VIII. BIBLIOGRAFIA.....	153

I. OBJETO E INTRODUCCION

El presente trabajo pretende ser una aportación más al tema de la contaminación del medio físico natural con iones metallicos, así como a la recuperación y reciclado de los mismos.

A este respecto, es suficientemente conocida la acumulación, cada vez más acusada, de metales pesados en zonas agrícolas próximas a núcleos industriales o, simplemente, a vías de comunicación muy frecuentadas, así como su influencia en concentraciones de p.p.m. e incluso inferiores, sobre los procesos de nutrición y desarrollo de las plantas.

Por otra parte, la recuperación de metales no férreos reviste una gran importancia industrial, dada la gran demanda de estos materiales y la continua disminución que están experimentando sus reservas (1)(2). En este sentido, es de gran interés su recuperación de aguas residuales, y, en consecuencia, la búsqueda de nuevos métodos de separación y, a ser posible, de concentración.

La extracción líquido-líquido constituye, en sí misma, un método de concentración y separación válido no sólo con fines analíticos, sino también preparativos e incluso industriales. En este último aspecto, su utilización en la industria metalúrgica es relativamente reciente y se ha desarrollado merced al hallazgo de nuevos extractantes más eficaces y selectivos.

Uno de los objetivos de la investigación, en un país como el nuestro, es que ésta pueda tener incidencia en el empleo de recursos autóctonos. Sobre esta base, se pretende también abrir un nuevo campo de aplicación para la colofonia, producto que se obtiene en la explotación de coníferas, cuyo empleo en tiempos pretéritos para fabricar jabones, por ejemplo, se ha visto en la actualidad seriamente afectado por el continuo desarrollo de los nuevos detergentes.

Se ha realizado algún intento para usar los ácidos resínicos de la colofonia como agentes de precipitación de cationes, pero ello exige su transformación previa en resinatos alcalinos solubles en agua (3). Sin embargo, el empleo de la colofonia o de los ácidos resínicos disueltos en disolventes apolares o poco polares permitiría sustituir la vía de precipitación por un sistema de extracción líquido-líquido, con todas las ventajas que de este tipo de procesos se derivan. Esta línea ofrece la posibilidad de recuperar y reciclar productos agotables, que no sólo son renovables, sino de precio muy inferior, al menos en la actualidad, a los que vienen utilizándose en estos procesos.

En síntesis, se trata, pues, de contribuir al desarrollo de los métodos de extracción con disolventes orgánicos estudiando las posibilidades que ofrece el ácido abiético de la colofonia, ya sea aislado o con el empleo de la propia colofonia.

La vigencia actual de las líneas de investigación planteadas es notoria, ya que coinciden plenamente con las de los subprogramas IV "La madera como material renovable" y VI "Reciclado de metales no férreos" del programa de investigación propuesto por la Comisión de las Comunidades Europeas para el periodo 82-85 (4).

Los objetivos, pues, de este trabajo tienen dos vertientes: una, que encaja dentro de los procesos separativos en Química Analítica, y otra, que se sitúa dentro del campo de aplicación industrial de los procedimientos de carácter analítico anteriores. Es decir, se pretenden establecer, de un lado, los equilibrios de extracción entre el ión metálico y el extractante, con la determinación de la estequiometría de la especie extraída, y de otro, la optimización de las condiciones operativas de extracción, tanto con reactivos puramente analíticos como de posible uso industrial.

II. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

II.1 Colofonia y ácidos resínicos.

II.1.1 Caracteres generales y utilización de la colofonia.

La resina que exuda de las incisiones practicadas en la corteza de los pinos recibe el nombre de miera o trementina. Es tá compuesta por una fracción no volátil, la colofonia o rosina (cuatro partes) y otra volátil, conocida como esencia de tremen tina o aguarrás (una parte), que se separa por destilación con arrastre de vapor.

La colofonia también puede extraerse de los tocones de pino o de los residuos de los aserraderos de madera por tratamiento con disolventes orgánicos (colofonia de la madera), así como a partir de los subproductos de la fabricación de la pulpa del papel (colofonia del papel).

La colofonia contiene normalmente más de un 90% de materia ácida (5), siendo el resto una mezcla de sustancias de diversa naturaleza, pero siempre de carácter neutro.

La fracción ácida de la colofonia está integrada por ciertos ácidos diterpenoides e isómeros, de masa molecular próxima a 300, que se denominan ácidos resínicos. Su componente más importante es el ácido abiético (del latín "abies", abeto), que aunque en la miera es un componente minoritario, se forma des-

pués por isomerización de otros ácidos menos estables durante el proceso de aislamiento de la colofonia a partir de la resina bruta. Si la colofonia procede de la industria papelera, su composición es distinta, ya que además de ácidos resínicos con tiene ácidos grasos en una proporción muy semejante (6).

La colofonia es un sólido transparente y quebradizo a temperatura ambiente que tiene un ligero olor y sabor a resina. Es prácticamente insoluble en agua, pero fácilmente soluble en aceites y disolventes orgánicos, como el alcohol, el éter etílico, el benceno, el tolueno o el sulfuro de carbono. Su color es amarillo o pardo, dependiendo de la fuente y del método de recolección y separación.

Existe una clasificación internacional de las colofonias, basada en sus propiedades ópticas, en la que se han establecido grados de color utilizando unos vidrios patrón que se preparan por cementación de vidrios Corning y Jena (7). La clase comercial a que pertenece la colofonia se determina comparando su espectro de transmisión con el de los vidrios patrón. Este dato suministra una idea acerca de su riqueza en ácidos resínicos, siendo mayor cuanto más clara sea la colofonia.

En la figura II-1 se muestran los espectros de transmisión de diversas clases comerciales de colofonia y de los vidrios patrón que se utilizan en la práctica para su clasificación.

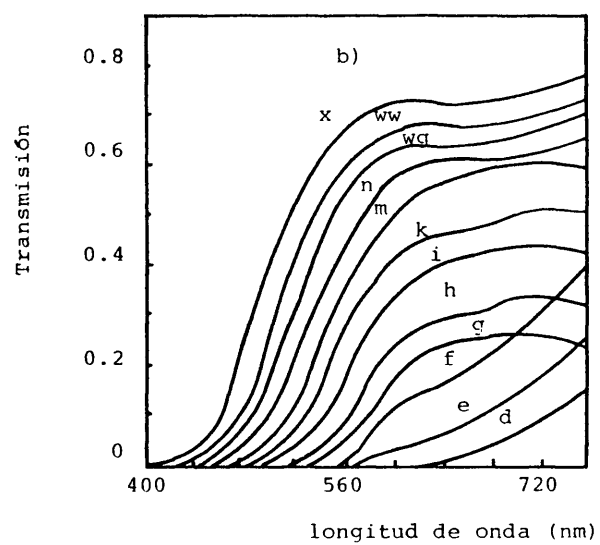
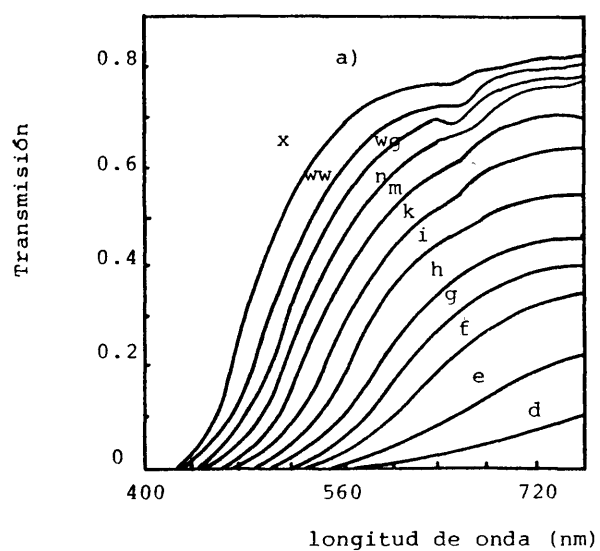


Figura II-1. Espectros de transmisión: a) de las distintas clases comerciales de colofonia. b) de los vidrios patrón.

Aunque la colofonia puede utilizarse tal como se separa de la miera, frecuentemente se somete a tratamientos químicos de hidrogenación, desproporción o polimerización, a fin de incrementar su estabilidad y mejorar sus propiedades físicas. Las colofonias modificadas así obtenidas difieren de la original en su composición. Tanto a partir de una como de otras se pueden preparar derivados de sus ácidos, siendo éstos junto con las colofonias modificadas los que en la actualidad se usan en mayor medida con fines industriales.

La colofonia se emplea en la fabricación de tinta, linoleum, aislantes eléctricos, barnices, pieles, fósforos, adhesivos y papel. Algunas veces su utilización industrial se ve dificultada por varias causas, como son: su tendencia a cristalizar en los disolventes empleados, su oxidación por parte del oxígeno atmosférico debido a su insaturación, su gran viscosidad y su tendencia a reaccionar con las sales de los metales pesados, como acontece en la fabricación de barnices. No obstante, el empleo de colofonias modificadas puede evitar los efectos no deseables descritos.

II.1.2 La fracción ácida de la colofonia.

Supuesto que se pretende utilizar la colofonia como extractante de iones metálicos, la parte reactiva de la misma será su fracción ácida, y teniendo en cuenta que es la mayoritaria y que la fracción neutra no debe de intervenir en los procesos extractivos, se abordará fundamentalmente el estudio bibliográfico de las características de los ácidos resínicos.

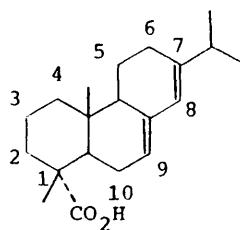
Los ácidos resínicos son ácidos carboxílicos cuya molécula está constituida por un núcleo fenantrénico parcialmente hidrogenado y alquilado. Su grupo carboxilo está siempre unido a un carbono terciario por lo que, debido a impedimentos estéricos, resulta ser poco reactivo.

Las constantes de disociación de los ácidos resínicos no han sido determinadas por su casi nula solubilidad en agua. No obstante, se ha descrito que precipitan a partir de sus disoluciones alcalinas por neutralización con dióxido de carbono y que las sales que forman con las aminas se descomponen fácilmente por el ácido bórico ($pK_a = 9,2$).

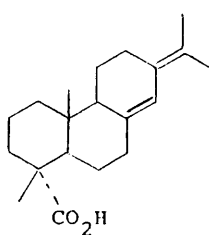
La determinación del pK global de la colofonia ha sido abordada en otros trabajos de este Departamento por extrapolación de los datos obtenidos a partir de la valoración con hidróxido sódico de sus disoluciones hidroalcohólicas en distintas proporciones, por lo que puede adolecer de un cierto error. El valor obtenido para la colofonia estudiada fué de 8,6 (8).

Los ácidos resínicos se pueden clasificar en dos grupos:

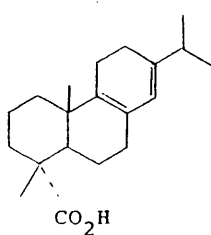
a) Ácidos de tipo abiético:



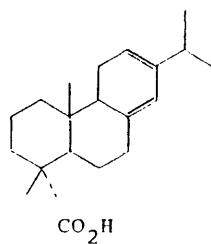
Acido abiético ($C_{20}H_{30}O_2$): ácido 1,2,3,4,4a,4b,5,6,10,10a-decahidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-1-fenantrenocarboxílico.



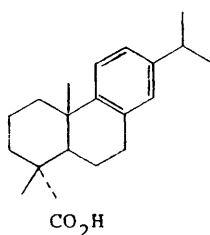
Ac. Neoabiético



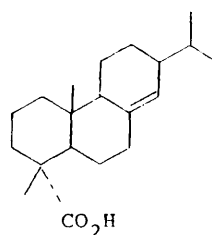
Ac. Palústrico



Ac. Levopimárico

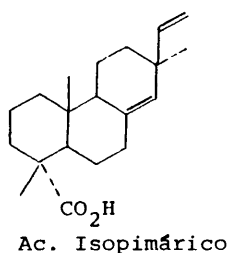
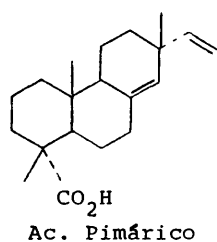


Ac. Deshidroabiético



Ac. Dihidroabiético

b) Acidos de tipo pimárico:

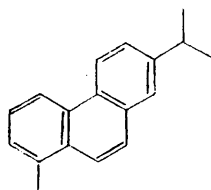


Como puede apreciarse, los dobles enlaces de los ácidos diénicos de tipo abiético están conjugados, mientras que los de los ácidos de tipo pimárico no pueden estarlo debido a la naturaleza cuaternaria del átomo de carbono en posición 7, lo que hace que presenten algunas propiedades diferenciales. Así, los ácidos de tipo abiético son susceptibles de isomerización por el calor o por los catalizadores ácidos, proporcionando una mezcla que, una vez alcanzado el equilibrio, contiene principalmente ácido abiético (9). Simultáneamente a la isomerización puede verificarse la desproporción de los ácidos resínicos, lo cual produciría ácidos deshidro y dihidroabiéticos. Además, los ácidos diénicos de tipo abiético pueden sufrir oxidaciones a expensas del oxígeno atmosférico incluso a temperatura ambiente. Fukuchi y col. han estudiado este tipo de procesos en el caso concreto del ácido abiético y han logrado separar un compuesto carbonílico y un peróxido, resultantes de la oxidación, del propio ácido por cromatografía en capa fina al utilizar como soporte ácido silícico activado (10).

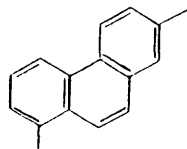
Los ácidos de tipo pimárico, por el contrario, son relativamente estables a la isomerización u oxidación en las mismas condiciones que los de tipo abiético.

La deshidrogenación parcial entre 250 y 270°C de los ácidos de tipo abiético produce ácido deshidroabiético, mientras que la de los de tipo pimárico proporciona 1,7-dimetil-7-etil-5,6,7,8-tetrahidrofenantreno (11).

Por deshidrogenación catalítica con paladio y carbón a 350°C, los ácidos de tipo abiético, que siempre tienen un resto isopropilo o isopropilideno en el C-7, se transforman en reteno (7-isopropil-1-metilfenantreno); los de tipo pimárico, que por el contrario llevan un radical metilo y otro vinilo o etilo en el C-7, rinden en las mismas condiciones pimantreno (1,7-dimetilfenantreno).



Reteno



Pimantreno

La estructura y la estereoquímica de los ácidos resínicos han sido estudiadas por diversos autores (12) (13) (14). Las correspondientes al ácido isopimárico se elucidaron gracias a

los trabajos de Edwards y Howe, quienes en 1958 encontraron pruebas concluyentes de que el ácido pimárico y el isopimárico tienen configuraciones espaciales opuestas en el C-7 (15). Sin embargo, la disposición tridimensional de otros grupos de la molécula no quedó suficientemente esclarecida. De acuerdo con Edwards y Howe, Thoi y Délepine han comprobado que el ácido isopimárico es el epímero en C-7 del pimárico, correspondiendo la estereoquímica del resto de los carbonos asimétricos con la mostrada por el ácido abiético (16). La fusión de los anillos A y B es una fusión "trans", es decir que los sustituyentes de los carbonos 4a y 10a están orientados según direcciones espaciales opuestas. El átomo de hidrógeno situado en 4b se encuentra por debajo del plano medio de los carbonos de la molécula, o sea que está en posición α . Dentro de los sustituyentes del C-1, se observa que el grupo carboxilo está dispuesto en α , por lo que el metilo ha de situarse, necesariamente, sobre el plano medio de la molécula.

En los últimos años, las características estructurales y estereoquímicas de los ácidos resínicos han sido comprobadas gracias al estudio de los propios ácidos o de algunos de sus derivados, tales como ésteres, anhídridos o productos de su reducción, mediante distintas técnicas instrumentales: espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica, dispersión óptica rotatoria (17), resonancia de carbono-13 (18) o difracción de rayos X (19).

Como puede apreciarse, desde un punto de vista estructural, existe una gran analogía no sólo entre los ácidos de un mismo grupo, sino también entre los de grupos distintos, lo cual dificulta su separación o determinación. No obstante, existen numerosos trabajos, entre los que merece destacarse el de Harris y Sanderson (20), en los que se han obtenido resultados aceptables al separar el producto mayoritario de la colofonia, es decir el ácido abiético, de los restantes componentes de la misma. Tras una isomerización previa destinada a incrementar la cantidad de abiético existente en la colofonia de partida, dichos autores disolvieron la muestra en acetona y, a continuación, precipitaron las correspondientes sales de los ácidos resínicos añadiendo diamilamina. La sal del ácido abiético se separó por cristalización fraccionada y el ácido puro se obtuvo acidulando con acético. En el mismo trabajo se comunica asimismo el aislamiento de los ácidos neoabiético y levopimárico a partir de la colofonia y de la resina bruta, respectivamente, para lo cual se han utilizado métodos análogos al descrito para la separación del ácido abiético.

El análisis de la colofonia con vistas a determinar la composición cuantitativa de su fracción ácida ha sido también objeto de numerosas investigaciones, siendo la espectroscopía UV uno de los métodos más utilizados. Los ácidos resínicos de tipo pimárico no absorben luz en la zona UV puesto que sus dobles enlaces están aislados, a diferencia de lo que sucede con los de tipo abiético, que los presentan conjugados.

Hays y Drake han descrito el espectro UV de los ácidos abiético y deshidroabiético, obtenido éste último en forma pura por desproporción de la colofonia a 270°C empleando catalizadores (21). El espectro del ácido abiético presenta un máximo a una longitud de onda de 242 nm, al que corresponde un coeficiente de extinción muy elevado ($\log \epsilon = 4,37$), como era previsible al tratarse de un dieno heteroanular transoide. Este hecho es de interés en orden al análisis de los productos a utilizar en el presente trabajo, según se indicará más

El espectro UV del ácido deshidroabiético presenta dos máximos de absorbancia situados a 268 y 276 nm que tienen parecida intensidad entre sí, pero que en cualquier caso es menor que la del correspondiente al ácido abiético.

En el espectro del ácido levopimarico se registra un máximo de pequeña intensidad a 272 nm (20), mientras que para el ácido palústrico aparece a 286 nm.

Harris y Sanderson han desarrollado un método de determinación de ácido abiético en colofonia mediante espectroscopia UV (20), que se basa en la medida de la diferencia del coeficiente de extinción entre el máximo a 242 nm y el punto de inflexión que aparece a 248 nm; dicha diferencia es característica del ácido abiético puro y puede emplearse como una medida del contenido

de abiético en la colofonia. El método conduce a resultados erróneos si la colofonia contiene ácido neoabiético, pues este ácido presenta su máximo de absorción a 250 nm ($\log \epsilon = 4,39$).

Moskvín y col. han establecido un nuevo método de determinación de ácido abiético en colofonias en el cual se elimina la influencia de la absorción a 242 nm de otros ácidos resínicos presentes mediante el establecimiento de una línea base, para lo cual se han de medir las absorbancias a 230 y 250 nm además de a la longitud de onda a que corresponde el máximo (22). Este método no presenta restricciones en orden a su aplicabilidad en cuanto a la composición de la colofonia, como ocurría con el de Harris y Sanderson.

En cuanto a la utilización de otras técnicas, Jayme y Tra-ser han conseguido la determinación cuantitativa de abiético en colofonias mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja (23) y, por otra parte, numerosos autores han descrito el análisis de los ácidos resínicos de la colofonia por cromatografía de gases de sus ésteres metílicos (24)(25)(26), por espectrometría de masas (5) o bien mediante la utilización de equipos integrados de cromatografía de gases-espectrometría de masas, habiéndose llegado a resolver mezclas de hasta 16 ácidos resínicos, registrándose además el espectro de masas de cada uno de ellos (27).

Como resumen de lo expuesto, en la tabla II-1 se insertan

algunas de las propiedades que permiten caracterizar a los ácidos resínicos más frecuentes en la colofonia.

Tabla II-1. Propiedades físicas y espectroscópicas de los ácidos resínicos más frecuentes en la colofonia.

Acido	Punto de fusión (°C)	$[\alpha]_D^{20^\circ}$ (etanol)	λ_{\max} (nm) (etanol)	$\log \epsilon_{\max}$
Abiético	172-175	-106	242	4,37
Neoabiético	171-173	161	250	4,39
Deshidroabiético	171-173	62	276	3,89
Levopimárico	150-152	-276	272	3,76
Palústrico	162-167	72	266	4,28
Pimárico	217-219	73	-	-
Isopimárico	162-164	0	-	-

Aunque todo lo anterior se refiere a la colofonia procedente de resina de pino, los porcentajes relativos de ácidos resínicos en ésta y en la de madera son similares. Sin embargo, difieren en la composición de su fracción no ácida (11), la cual está constituida, a su vez, por una porción saponificable y un residuo no saponificable. Una característica común a todos los tipos de colofonia es que el contenido en ésteres de los ácidos resínicos y ácidos grasos dentro de la fracción saponificable es de alrededor

de un 60%. La composición en cuanto a ácidos resínicos esterificados es la misma que la de la fracción ácida de cada colofonia. Los ácidos grasos que aparecen esterificados son los ya habituales en otros productos naturales, predominando los de dieciocho carbonos, ya sean saturados o insaturados, como los ácidos esteárico, oleico, linoleico o linolénico (6).

La porción alcohólica de los ésteres es completamente distinta en cada colofonia y, en la mayoría de los casos, no ha sido posible determinar su composición, ni siquiera cualitativamente.

La fracción no saponificable de la colofonia está compuesta por un gran número de sustancias entre las que cabe mencionar hidrocarburos, terpenos bicíclicos, alcoholes diterpénicos y sesquiterpénicos, aldehídos resínicos y esteroides, de los cuales el más frecuente es el β -sitosterol (11).

II.2 Extracción de cationes mediante ácidos carboxílicos.

II.2.1 Generalidades sobre la técnica de extracción.

La importancia de la técnica de extracción se deriva tanto de sus posibilidades de utilización, que abarcan separaciones, purificaciones, enriquecimiento y análisis en cualquier escala de trabajo, desde el microanálisis a procesos de producción, como de su campo de aplicación que alcanza desde los productos orgánicos a los inorgánicos.

El primer investigador que utilizó un disolvente orgánico para extraer iones metálicos fué Pélégot, quien en 1842 separó el uranio de los restantes componentes de la pechblenda extrayendo el nitrato de uranilo con éter dietílico (28). Los trabajos de este autor sirvieron para que un siglo más tarde se pudiera preparar en gran escala uranio con destino a reactores nucleares que, como material fisiónable, debía de contener menos de una parte por millón de contaminantes. Los procedimientos extractivos han alcanzado un desarrollo tal que en la actualidad se han llegado a aplicar a prácticamente todos los elementos formadores de cationes, desde los metales alcalinos a los semimetales, pasando por los elementos de transición y de transición interna. Como consecuencia se estima que la literatura científica existente acerca del tema supera la cifra de 5000 publicaciones. La causa de éste gran interés radica en las ventajas que ofrecen los procedimientos de extracción frente a otras

técnicas, entre las que cabe destacar:

- a) Es uno de los métodos más económicos que existen para la recuperación de metales, tanto porque los reactivos son reciclables como por su escaso consumo energético.
- b) Es una técnica muy selectiva, propiedad que puede ser mejorada mediante el control de los diversos factores de los que depende. Por este motivo puede utilizarse en la separación diferencial de metales.
- c) Es un método rápido y limpio para efectuar separaciones, por lo que se emplea como procedimiento de concentración de metales contenidos en distintos tipos de productos en muy bajas proporciones.
- d) Está exento de ciertos problemas que afectan a otras técnicas separativas, como son los fenómenos de coprecipitación y postprecipitación.

Debido a todo lo expuesto, sus áreas de aplicación no se limitan hoy a la Hidrometalurgia, sino que alcanzan otros campos, como por ejemplo la Agricultura, donde se utiliza para determinar microcantidades de molibdeno y vanadio en suelos y plantas, o en la industria petroquímica, en la que se emplea para la purificación de productos orgánicos.

El interés científico por esta técnica se ha ido acrecentando progresivamente, hasta el punto de que numerosos laboratorios se dedican a la búsqueda sistemática de nuevos agentes extractantes, a modificar la estructura de los ya conocidos o a aumentar su poder extractivo mediante mezclas (efecto sinérgico).

Los extractantes se usan muy raras veces en forma pura, ya que aún siendo líquidos, es frecuente disolverlos en productos orgánicos asequibles a fin de mejorar sus propiedades físicas, tales como densidad, viscosidad, etc. La capacidad extractiva depende, pues, tanto del extractante como del disolvente (29), aunque éste no la suela tener por sí mismo.

Un buen extractante, además de ser selectivo, de alta capacidad de extracción y fácil reextracción, debe de tener una serie de propiedades físicas, como no ser inflamable ni volátil, y químicas, como no ser fácilmente oxidable o hidrolizable. Sin embargo, no es necesario que sea insoluble en agua. Así, por ejemplo, la acetilacetona es muy soluble mientras que el fosfato de tributilo es prácticamente insoluble en agua. Por otra parte, en el supuesto de que se destine a fines industriales, es necesario también que sea de bajo precio.

En la práctica no es fácil encontrar un agente extractivo que cumpla con todos y cada uno de los requisitos anteriores, habiéndose de llegar a un compromiso entre las ventajas y los inconvenientes derivados de su empleo.

En cuanto al disolvente, ha de ser totalmente inmiscible con el agua y con respecto a sus propiedades físicas, la que más directamente influye en el proceso de extracción es la constante dieléctrica. Así, Blake y col. han verificado que en las extracciones regidas por un mecanismo de intercambio iónico, el rendimiento mejora a medida que la constante dieléctrica del disolvente disminuye (30), hecho que ha sido tenido en cuenta al elegir el disolvente en el presente trabajo.

En general, los disolventes que se utilizan con más frecuencia son los hidrocarburos y otras sustancias de escasa polaridad. En la tabla II-2 se relacionan las propiedades de algunos de ellos.

Así pues, el grado de transferencia de un ión metálico de la fase acuosa a la orgánica es función del extractante y del disolvente, midiéndose por el coeficiente de distribución, K_d , que como es sabido se define por:

$$K_d = \frac{\text{concentración del metal en la fase orgánica}}{\text{concentración del metal en la fase acuosa}}$$

y que, en caso de que en la extracción intervengan sólo fenómenos físicos coincide con el coeficiente de reparto:

$$K_r = \frac{\text{solubilidad del metal en la fase orgánica}}{\text{solubilidad del metal en la fase acuosa}}$$

Tabla II-2. Propiedades físicas de algunos disolventes comunes.

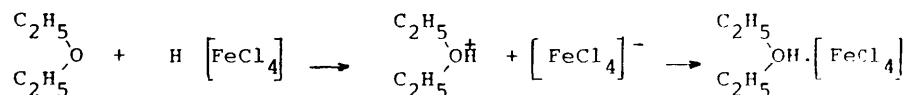
Tipo	Nombre	Masa molecular	P.E. (°C)	Densidad (a 20°C)	Viscosidad (cp a 20°C)	Temp. de ignición (°C)	Constante dieléctrica
Hidrocarburos alifáticos	hexano	86,18	68	0,6594	0,326	260	1,890
	queroseno	-	200-260	0,795	-	85	-
	nafta	-	150-215	0,775	-	-	-
Hidrocarburos aromáticos	benceno	78,11	80,1	0,8787	0,652	590	2,284
	tolueno	92,13	110,6	0,8669	0,590	568	2,438
Otros	cloroformo	119,38	61,2	1,4916	0,58	*	4,806
	sulfuro de carbono	76,14	45	1,2628	0,37	*	2,641

* no inflamable

como ocurre con la extracción de arsénico, antimonio, germanio y mercurio de sus disoluciones clorhídricas con hidrocarburos o derivados halogenados como benceno, tetracloruro de carbono o cloroformo.

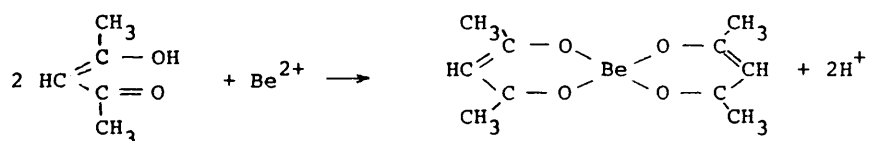
Si en la extracción intervienen fenómenos químicos, la ley de Nernst no se cumple, dependiendo el coeficiente de distribución de las condiciones experimentales. En este tipo de extracciones el ión metálico, u otras especies formadas a partir del mismo, reaccionan con el extractante, formándose un producto que es más soluble en la fase orgánica que en la acuosa. La interacción ión metálico-extractante puede verificarse con arreglo a alguna de las siguientes posibilidades:

1) Formación de pares iónicos: en este caso el extractante, que tiene un par de electrones no compartido, se une a una especie ácida de la que forma parte el ión a extraer. Los extractantes más frecuentes dentro de este apartado son aquellos que poseen el par electrónico libre en un átomo de oxígeno, como por ejemplo el éter dietílico, que extrae el Fe(III) de sus disoluciones clorhídricas en virtud de interacciones de este tipo (31), que se pueden expresar como sigue



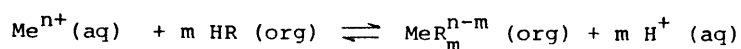
2) Formación de quelatos: el extractante y el ión metálico forman un complejo cíclico quelato. Tal es el caso de la

extracción del berilio por medio de la acetilacetona disuelta en disolventes poco polares (32). La forma enólica del extractante reacciona con el ión berilio formándose el complejo en el cual el Be(II) reemplaza al hidrógeno del grupo enol y además, se coordina con el oxígeno del grupo carbonílico formándose anillos de seis eslabones.

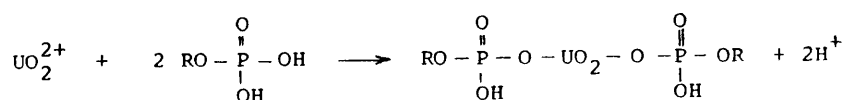


En este apartado se pueden incluir, entre otras, las extracciones llevadas a cabo con ditizona, cupferrón, nitrosonaftoles, oximas y dicetonas, bien conocidas en el ámbito de la Química Analítica.

3) Cambio iónico: la extracción por intercambio de iones se produce cuando el acceso del metal a la fase orgánica, por reacción con el extractante, va acompañado del paso de la cantidad estequiométrica de iones positivos a la fase acuosa. Este es el caso de los extractantes de tipo ácido en los cuales el proceso de extracción puede expresarse mediante la ecuación



en la que HR es el ácido, Me^{n+} el ión metálico y MeR_m^{n-m} el complejo formado. Los ácidos más empleados dentro de este apartado han sido los derivados orgánicos del ácido fosfórico (33)(34) y los carboxílicos. Por ejemplo, en la extracción del uranio según



se intercambia cada ión uranilo por dos iones hidrógeno (35).

II.2.2 Los ácidos carboxílicos como extractantes de cationes.

Dada la naturaleza de los ácidos resínicos, y al no haberse encontrado referencias concernientes a su empleo como extractantes, se ha estimado necesario hacer una revisión bibliográfica acerca de la utilización de los ácidos carboxílicos en general como agentes de extracción de iones metálicos.

El número de cationes extraídos con ácidos carboxílicos es considerable y comprende tanto metales alcalinos (36) (37), como alcalinotérreos (38), de transición (39) (40) (41), de transición interna (42) (43) e incluso cationes semimetálicos, tales como Te(IV), As(III) (44) o Sb(III) (45), habiéndose empleado gran número de ácidos.

Los disolventes utilizados en la extracción con estos agentes han sido queroseno, éter de petróleo, benceno, alcohol amílico, acetato de etilo, éter dietílico, hexano, heptano e incluso mezclas de queroseno-éter, entre otros.

La variable más estudiada, por ser la de mayor influencia en la extracción, es el pH, existiendo un valor óptimo del mismo que depende, en cada caso, de la naturaleza del catión a extraer, de su concentración y la del extractante, del disolvente elegido, etc.

Por otra parte, se ha observado que el porcentaje de metal extraído puede depender de la presencia de otras sustancias, ajenas o no, al propio proceso extractivo.

El control de las diversas variables que afectan al porcentaje de extracción, en particular del pH, ha permitido efectuar separaciones. Existen referencias bibliográficas acerca de la extracción de cationes mediante ácidos carboxílicos para concentrar impurezas en ciertas sales de los metales alcalinos, previamente a su determinación espectroscópica (46). En esta misma línea, Galkina y col. han descrito la separación del Be(II) de sus minerales por medio de la extracción con ácidos carboxílicos, etapa previa a su determinación gravimétrica, precipitándole como hidróxido después de reextraerle de la fase orgánica por tratamiento con ácidos (47).

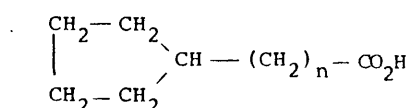
De otro lado, Fletcher, uno de los investigadores más activos en este campo, y otros autores han propuesto el uso de los ácidos carboxílicos como agentes de extracción de metales a escala industrial debido a su asequibilidad económica (48).

En alguno de los casos mencionados ha sido posible determinar la estequiometría de la especie o especies extraídas.

Dada la gran abundancia de referencias bibliográficas sobre el tema y la variedad de ácidos empleados como extractantes

tes, con objeto de sistematizar la revisión se han dividido los ácidos en tres grupos: ácidos derivados del petróleo, ácidos grasos no ramificados, ya sean naturales o de síntesis, y ácidos de otra naturaleza.

Dentro del grupo de los ácidos derivados del petróleo, se utilizan generalmente las mezclas que se obtienen en el refinado del crudo entre 140 y 370°C, que se denominan en conjunto ácidos nafténicos. Su composición varía con la procedencia del producto de partida, oscilando su masa molecular media entre 165 y 330. Su estructura base es la siguiente:



El empleo más frecuente de estos ácidos ha sido en la extracción de Fe(III), Cu(II), Zn(II), Mn(II) y Co(II) de sus disoluciones acuosas mediante ácidos nafténicos disueltos en queroseno en función de la acidez de la fase acuosa, siendo los valores de pH a los cuales el porcentaje de extracción alcanza el 50%, para el Fe(III) 2,1, el Cu(II) 2,9, el Zn(II) 5,7, el Mn(II) 5,9 y el Co(II) 6,1 (49). Asimismo, Alekperov, uno de los autores a destacar en el ámbito de la extracción con ácidos nafténicos, ha determinado los coeficientes de distribución de In(III), Zr(IV), Th(IV), UO₂(II), Y(III), Sc(III), Gd(III) y La(III), comprobando que varían ampliamente con el pH (50).

Con respecto a la extracción del $\text{UO}_2(\text{II})$, Efendieva y col. han comprobado que el cambio de disolvente no suele afectar a la extracción (51); sin embargo, la presencia de ciertas sales sí puede modificarla. Así, la adición de cloruro sódico provoca un desplazamiento de la curva de extracción hacia menores valores de pH y, por el contrario, la adición de sulfato sódico lo hace hacia pH más altos. Además ambas sales permiten incrementar el tanto por ciento de metal extraído con respecto al valor obtenido en su ausencia en las mismas condiciones. Por otra parte, ha sido posible extraer en su totalidad Ga(III) y Al(III) de sus disoluciones acuosas con ácidos nafténicos, desplazándose también en este caso la curva de extracción hacia zonas más ácidas cuando se trabaja en presencia de cloruro sódico en concentración de 120 g/l (52).

El control del pH ha permitido efectuar separaciones: Olteanu y col. han separado el Cu(II) del Zn(II) mediante su extracción con ácidos nafténicos, ya que el Cu(II) se extrae a pH entre 5 y 6 y el Zn(II) a pH superior a 7 (53). Fletcher separó el Cu(II) del Co(II), Ni(II) y Zn(II), y éste, a su vez, del Cu(II), Ni(II) y Mn(II), empleando los ácidos disueltos en tolueno, benceno o preferiblemente queroseno a pH conveniente (54).

De otro lado, el $\text{UO}_2(\text{II})$ y el Th(IV) también pueden separarse del resto de los cationes trivalentes de las tierras raras (55).

Los trabajos en los que se aborda la determinación de la estequiometría de la especie extraída no son muy numerosos. Sin embargo, en algunos casos se estudia incluso la posible influencia de otras sustancias presentes. La composición de los naftenatos de cobalto se ha obtenido por Shikheeva mediante la determinación del coeficiente de distribución en agua-éter de petróleo a varios pH y distintas concentraciones del ácido nafténico (HR), resultando ser $\text{CoR}_2 \cdot \text{H}_2\text{R}_2$ y $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{R}_2$ (56). Es de resaltar que, según este autor, en presencia de sales sódicas el catión Na(I) entra a formar parte de la especie extraída. En otros casos, por el contrario, sustancias como la anilina y otras aminas que pudiera esperarse que intervinieran en la estequiometría del compuesto extraído, no lo hacen, como sucede al extraer el uranio en forma de $\text{UO}_2\text{R}_2 \cdot n\text{HR}$, en cuyo proceso la presencia de las mencionadas sustancias únicamente provoca un aumento del coeficiente de distribución (51).

Los productos que se emplean con mayor frecuencia como extractantes de cationes son los ácidos grasos, utilizándose prácticamente todos los ácidos de cadena comprendida entre 3 y 18 átomos de carbono. Aunque el poder de extracción está relacionado con la longitud de la cadena, ya que se ha comprobado que los ácidos de pequeña magnitud molecular son capaces de extraer menor número de metales que los de mayor tamaño, el porcentaje de extracción no aumenta necesariamente de forma lineal con la longitud de la cadena del ácido, sino que incluso llega a dismi-

nuir después de alcanzar un máximo que corresponde a los ácidos de magnitud molecular intermedia, según las conclusiones de Pietoch y Sinic, quienes han ensayado la extracción de alrededor de veinte cationes a pH comprendido entre 2 y 10 unidades, para lo cual han empleado distintos ácidos carboxílicos desde 3 hasta 10 átomos de carbono disueltos en cloroformo (57).

Las variables de influencia en la extracción estudiadas para este tipo de ácidos son, como es lógico, las mismas que para los ácidos nafténicos, es decir, pH, concentración del extractante y de la sustancia a extraer y presencia de sustancias extrañas, habiéndose insistido sensiblemente sobre este último factor. El catión más estudiado ha sido el Fe(III). Sin embargo, el que tanto los ácidos empleados como las condiciones de la extracción sean diferentes en cada caso, hace difícil discernir qué resultados son los óptimos.

Hay trabajos que se limitan a conseguir únicamente las condiciones óptimas de extracción, en particular en cuanto al pH. Así, ya en el año 1934, se introduce el empleo del ácido esteárico como extractante de Ca(II), Al(III) y Mg(II) (58), si bien más recientemente se han extraído con él Fe(III), Cu(II) y otros iones metálicos a distintos pH (59).

El ácido palmítico ha sido empleado por Novak y Havel para extraer macrocantidades de Fe(III), Al(III), Ca(II), Mg(II), UO₂(II) y microcantidades de Cs(I), Sr(II), Y(III), Ru(IV),

Ce(III), Zr(IV) y Nb(III), habiéndose estudiado la influencia de la acidez de la fase acuosa sobre la extracción (60).

El empleo de distintos ácidos para variar el pH de la fase acuosa puede conducir a resultados diferentes, como sucede cuando se extrae al catión férrico de sus disoluciones clorhídricas, nítricas y sulfúricas con ácido caproico disuelto en éter de petróleo. Los pH a los que comienza la extracción son 1,5 , 2,0 y 2,5 , respectivamente, lo que indica la influencia en la misma de los aniones presentes (61). En el mismo orden de cosas se encuentra la influencia de la concentración de clorhídrico en la extracción del Fe(III) con ácido caprílico disuelto en n-decano; el aumento de la concentración del clorhídrico favorece la extracción del hierro, y además el coeficiente de distribución depende de la concentración de ácido orgánico (62). En el mismo trabajo se da cuenta también de la extracción de Pb(II), Zn(II) y Co(II), que no se ve afectada por la concentración del clorhídrico, llegándose a establecer el orden de extractibilidad siguiente: $\text{Co(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Fe(III)}$. Aunque aparentemente la acidez del catión condicionaría la posibilidad de su extracción, no es éste el único factor a considerar, ya que hay que tener en cuenta la formación de complejos clorurados por parte del Fe(III), que la favorecería, como también parece desprenderse del trabajo anteriormente citado. Si se analizan los resultados expuestos en otros trabajos en los que se emplean como extractantes mezclas de ácidos carboxílicos entre 7 y 9 átomos de carbono se pueden extraer conclusiones análogas. Korpusev y col. han elaborado una serie relativa a

la extractibilidad de gran número de cationes con dichas mezclas (el pH al cual se alcanza el 50% de extracción se cita entre paréntesis):

Bi(III) (0,46) > Fe(III) (0,99) > Sb(III) (2,3) > Pb(II) (2,5) >
 La(III) (2,6) > Cu(II) (3,14) > Al(III) (3,19) > Ag(I) (3,5) >
 Cd(II) (3,75) > Zn(II) (4,32) > Ni(II) (4,56) > Co(II) (4,68) >
 Mn(II) (4,74) > Mg(II) (4,93) > Na(I) (5,1) (63).

Gindin y Col. (64) han extraído Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Pb(II) y Al(III) trabajando también con mezclas de ácidos de 7 a 9 átomos de carbono y han propuesto una ecuación en la que se establece la dependencia del coeficiente de distribución con el pH: $\log K_d = K + n \text{ pH}$ en la que "n" es la carga del catión extraído y K una constante que está relacionada con la acidez del catión, disminuyendo su valor en el orden Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II), lo que resulta concordante con el orden propuesto en la serie anterior. Asimismo Kreimer y col. que han empleado también mezclas de ácidos grasos de 7 a 9 átomos de carbono, esta vez disueltos en cloroformo, para separar Fe(III) y Cu(II) de Co(II) (65), y de Ni(II) (66), respectivamente, han extraído el 100% de Fe(III) en dos etapas, mientras que para el Cu(II) fueron necesarias diez y el Co(II) no se extrajo en las mismas condiciones. En el trabajo de Pietsch (67) se observa una vez más que el Fe(III) se extrae mejor que el Pb(II), ya que los porcentajes de extracción cuando se utiliza ácido caproico disuelto en cloroformo son, respectivamente, 95% a pH = 5,5 y 98% pero en este caso a pH = 7,6.

La influencia del pH queda, como ya se indicó, condicionada por la presencia de otras sustancias, máxime si son posibles formadores de complejos con el catión a extraer, aunque, como se expuso al revisar los ácidos nafténicos, no formen parte, necesariamente, de la especie extraída.

La influencia de las aminas es, en gran número de casos, decisiva. Así, el porcentaje de extracción del Fe(III) empleando ácido propiónico disuelto en cloroformo a pH = 4 es del 30%. La adición a la disolución de 2,2'-bipiridilo, antipirina, quinolina, piridina, 2-aminopiridina y n-butilamina, que se coordinan en fase acuosa con el Fe(III), hacen que dicho porcentaje aumente (68).

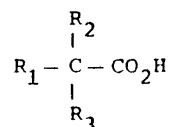
Por otra parte, cuando el Cu(II) se extrae con ácido láurico en tolueno en presencia de piridina la fórmula del complejo extraído es $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$ (69). Al trabajar con el mismo sistema, pero en presencia de hexametilentetramina, se ha determinado que la estequiometría de la especie extraída es $\text{Cu}(\text{HMTA})\text{R}_2$, ya que también se forma un complejo ternario (70).

Al extraer Ni(II) con ácido cáprico en benceno se separan dos especies, de fórmula $\text{NiR}_2 \cdot 4\text{HR}$ y $(\text{NiR}_2 \cdot 2\text{HR})_2$ (71). Sin embargo, empleando el mismo extractante y el mismo disolvente para extraer el Cu(II) se ha logrado establecer que la única especie extraída es $(\text{CuR}_2 \cdot \text{HR})_2$; en presencia de acetatos la estequiometría del complejo de cobre extraído varía, siendo $\text{Cu}(\text{R} \cdot \text{Ac} \cdot \text{HR})_2$, en donde R y Ac representan los restos caproato y acetato, respectivamente (72).

En la extracción del Cu(II) con ácido laurico disuelto en tolueno se ha llegado a resultados análogos. A concentraciones moderadas de acetatos, la estequiometría es la propuesta en (71). Sin embargo al aumentar la concentración de acetatos, se propone la fórmula $\text{Cu}_2\text{R}_3\text{Ac}(\text{HR})_2$ para bajas concentraciones de ácido laurico y $\text{Cu}_2\text{R}_2\text{Ac}_2(\text{HR})$ para altas concentraciones del mismo (73). Es decir que la estequiometría de la especie extraída depende de la composición de la fase acuosa y de la concentración del ácido laurico en la orgánica. Además, en el mismo trabajo se comprueba que, en mayor o menor medida, los iones cloruro, bromuro, oxalato, citrato y tartrato influyen en el rendimiento de extracción, de tal manera que los tres últimos aniones llegan prácticamente a anular la.

Los citratos y los tartratos también inhiben la extracción de otros cationes: Sukhan y Skachkova han investigado la extracción de Fe(III) y Cu(II) con ácido caprílico en cloroformo en concentración de 1,0M en función del pH, comprobando que en presencia de los citados aniones se extrae menos de un 0,3% de Fe(III). En el caso del Cu(II), si el pH de trabajo está entre 6,5 y 7,2 puede extraer se aún en presencia de tartratos, si bien los citratos anulan completamente la extracción. Estos resultados son lógicos en cuanto a que los complejos que forma el Cu(II) o el Fe(III) con citratos o tartratos son estables. No obstante, en relación con el último catión, se diferencian con lo observado en presencia de aminas o con la formación de complejos clorurados.

Finalmente, además de los dos tipos de ácidos cuya revisión se ha efectuado se han empleado otros ácidos carboxílicos de diversa naturaleza para la extracción de distintos cationes metálicos, como por ejemplo, el ácido benzoico (75), el salicílico, 3,5-dinitrobenzoico y cinámico (76) (77) y también ácidos perfluorocarboxílicos (78) así como los ácidos denominados "versáticos", constituidos por mezclas de ácidos carboxílicos saturados obtenidos a partir de olefinas (79), de fórmula general



donde al menos uno de los grupos R es un radical metilo.

El estudio de varios ácidos arilacéticos como extractantes ha puesto de manifiesto que el fenilacético es más efectivo que los ácidos difenilacético, naftilacético o naftoxiacético para los cationes Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III), Al(III), In(III) y Ga(III); además, la selectividad en la extracción también disminuye a medida que aumenta la masa molecular del extractante, al contrario de lo que ocurría con los ácidos grasos (80).

Si se comparan los ácidos resínicos con los ácidos que se vienen utilizando como extractantes, se observa que la masa molecular es del mismo orden que la de los ácidos nafténicos y ligeramente superior a la de los ácidos grasos más empleados.

Esto hace pensar que el reparto entre el disolvente orgánico y el agua será incluso más favorable en el caso de los ácidos resínicos y lo mismo ocurrirá con las especies que sean capaces de formar con los cationes a extraer. En cuanto a las variables que afectan a la extracción, al tratarse también de ácidos carboxílicos, es de esperar que su comportamiento sea análogo y, por lo tanto, puedan utilizarse como extractantes de una gran variedad de especies catiónicas en disolución.

III. PROCEDIMIENTO OPERATORIO

III.1 Métodos analíticos.

III.1.1 Caracterización del ácido abiético y determinación del mismo en la colofonia.

Dada la estructura molecular del ácido abiético, su espectro UV puede utilizarse tanto para caracterizarlo como para su determinación. En la bibliografía se encuentra descrito el espectro obtenido en disoluciones etanólicas; pero como para los procedimientos de extracción los disolventes a emplear deben ser inmiscibles con el agua, se estimó conveniente realizar los espectros del ácido abiético disuelto en cloroformo y tolueno, que son los que se planeaba usar en el presente trabajo, y complementariamente en etanol para confirmar los datos bibliográficos.

Para obtener los espectros en etanol y cloroformo se prepararon disoluciones de ácido abiético reactivo de concentración 25 mg/l, mientras que para la disolución en tolueno fué de 125 mg/l, y se registraron frente al propio disolvente como es habitual, en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 350 nm (fig. III-1, III-2 y III-3). El espectro de la disolución etanólica presenta, como puede observarse, dos máximos a 234 y 242 nm, este último mejor definido, y un punto de inflexión a 248 nm, aspectos que están en concordancia con la bibliografía (20).

Cuando se utiliza como disolvente el cloroformo el espectro es incluso más simple situandose el único máximo a 246 nm,

es decir desplazado 4 nm con respecto al máximo principal del espectro en etanol y con una absorbancia del mismo orden que la de aquel.

El espectro en tolueno presenta características diferentes debido a que, como consecuencia de la absorción del propio disolvente, sólo es de interés la zona por encima de $\lambda = 280$ nm. El máximo aparece ahora a 286 nm y la absorbancia es cinco veces menor a pesar de ser la disolución cinco veces más concentrada. En síntesis, al disminuir la polaridad del disolvente el máximo sufre un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) presentándose además un efecto hipocrómico, aspectos que se muestran en completo acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de otros productos por métodos espectroscópicos UV (81).

El espectro de la colofonia disuelta en etanol (fig. III-4) se ha obtenido operando de manera análoga que en el caso del ácido abiético. Dicho espectro es similar al de éste y presenta el máximo de absorción a la misma longitud de onda, ya que es su componente mayoritario, pero no permite el cálculo directo de la proporción en que se encuentra debido a que los restantes ácidos de la colofonia absorben en el mismo intervalo de longitudes de onda, como ya se expuso en II.1.2.

Para la determinación del abiético en la colofonia se ha puesto a punto previamente el método de análisis del mismo,

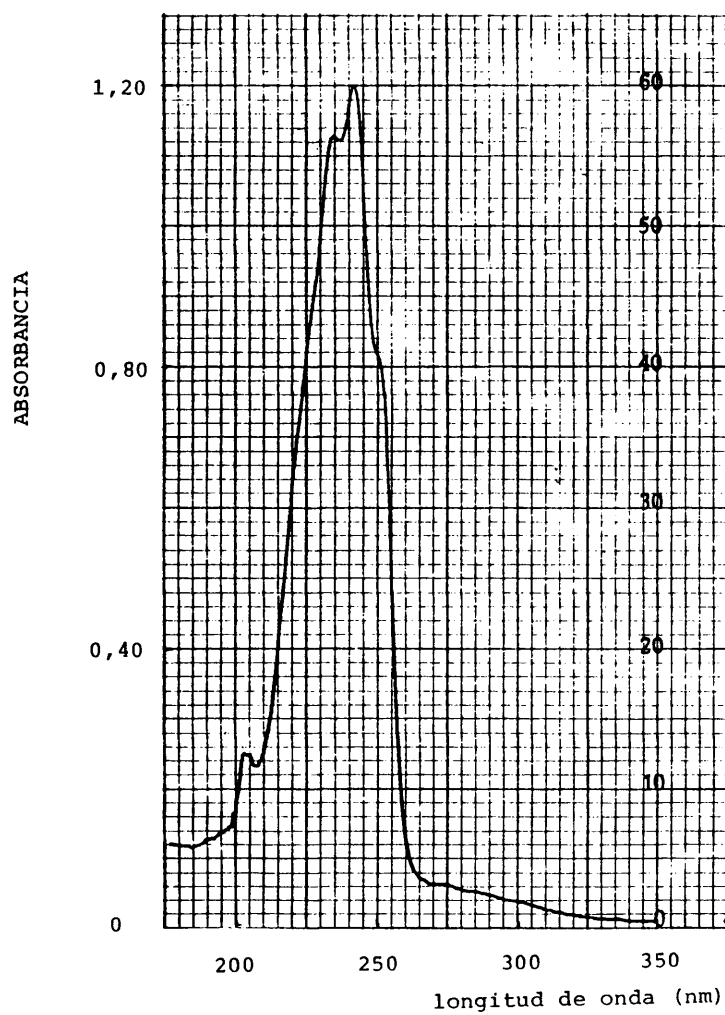


Figura III-1. Espectro UV del ácido abiético en disolución etanólica.

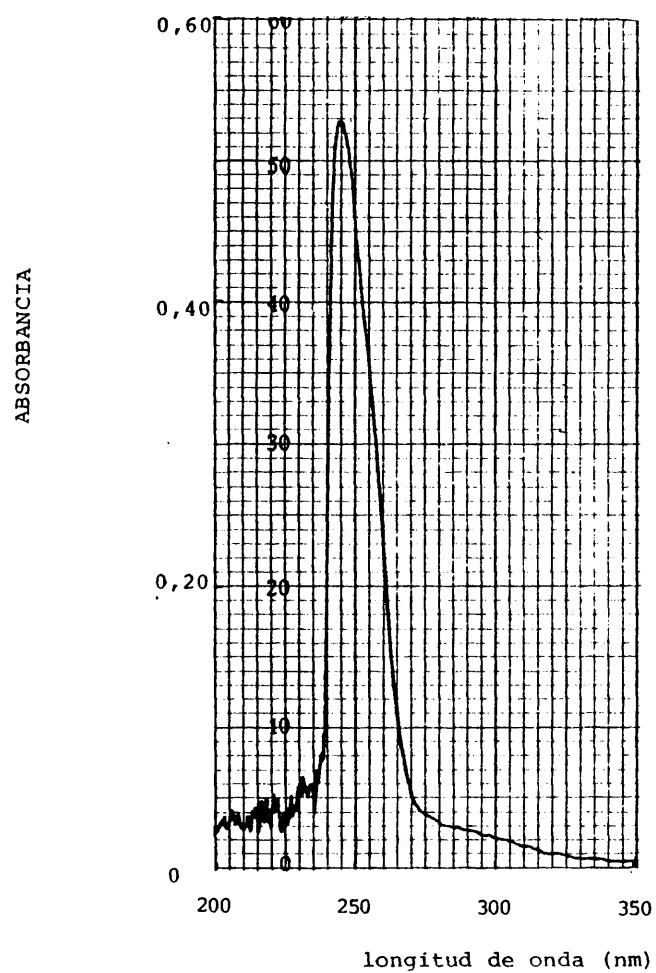


Figura III-2. Espectro UV del ácido abiético disuelto en cloroformo.

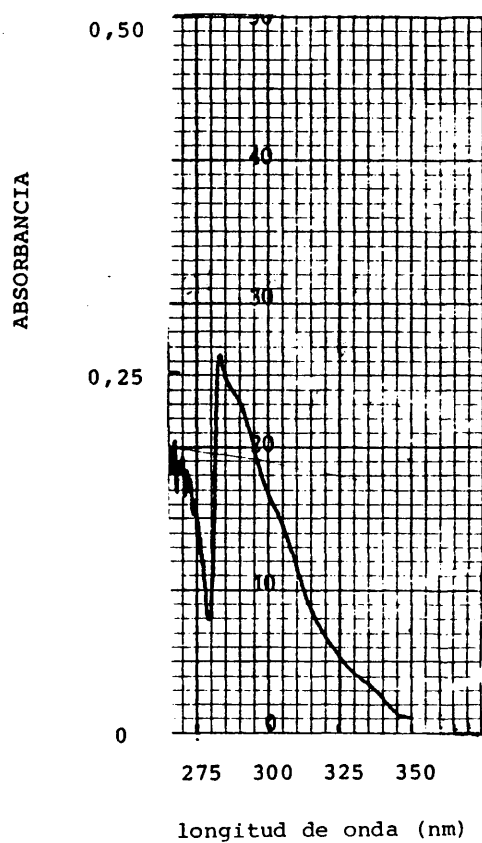


Figura III-3. Espectro UV del ácido abiético disuelto en tolueno.

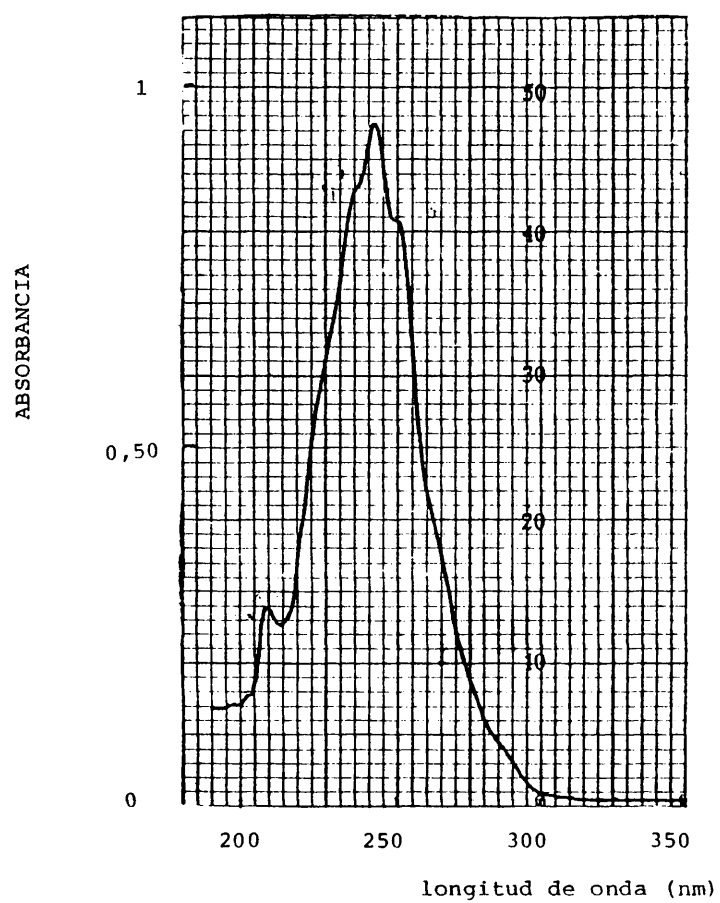


Figura III-4. Espectro UV de la colofonia en disolución etanólica.

del modo que es habitual cuando se utiliza una técnica espectrofotométrica.

Se ha realizado la curva de calibrado a la $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$ de absorción en disolución etanólica que se representa en la figura III-5, en donde se observa que la ley de Lambert-Beer se cumple en el intervalo de 1 a 16 mg/l, registrándose una desviación positiva respecto de la ley citada para disoluciones más concentradas en abiético.

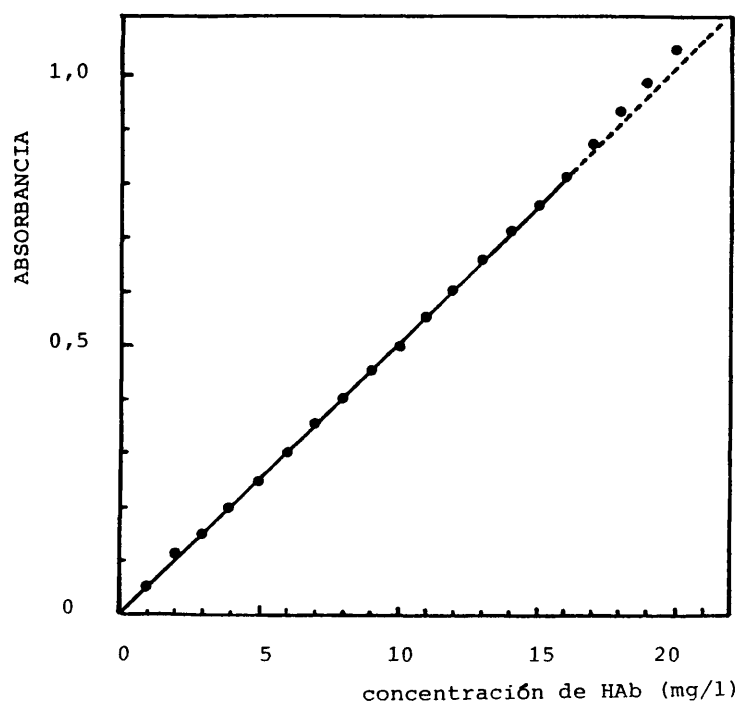


Figura III-5. Recta de calibrado del ácido abiético a 242 nm

Para determinar la zona de mínimo error fotométrico se ha empleado el procedimiento de Ringbom, que consiste en representar los porcentajes de absorbancia frente al logaritmo de la concentración de abiético en cada caso (82). Los datos obtenidos a tal fin se exponen en la tabla III-1 y se han representado en la figura III-6.

Tabla III-1. Datos para el trazado de la curva de Ringbom del ácido abiético disuelto en etanol.

Concentración de abiético (mg/l)	log c	A	log %T	%T	100 - %T
2	0,30	0,122	1,878	75,51	24,49
3	0,48	0,150	1,850	70,79	29,21
4	0,60	0,208	1,792	61,94	38,06
5	0,70	0,251	1,749	56,10	43,90
6	0,78	0,305	1,695	49,55	50,45
7	0,85	0,356	1,644	44,06	55,94
8	0,90	0,412	1,588	38,73	61,27
9	0,95	0,458	1,542	34,83	65,17
10	1	0,505	1,495	31,26	68,74
11	1,04	0,562	1,438	27,42	72,58
12	1,08	0,615	1,385	24,27	75,73
13	1,11	0,664	1,336	21,68	78,32
14	1,15	0,715	1,285	19,28	80,72
15	1,18	0,761	1,239	17,34	82,66
16	1,20	0,818	1,182	15,21	84,79
17	1,23	0,874	1,126	13,37	86,63
18	1,26	0,927	1,073	11,83	88,17
19	1,28	0,979	1,021	10,50	89,50

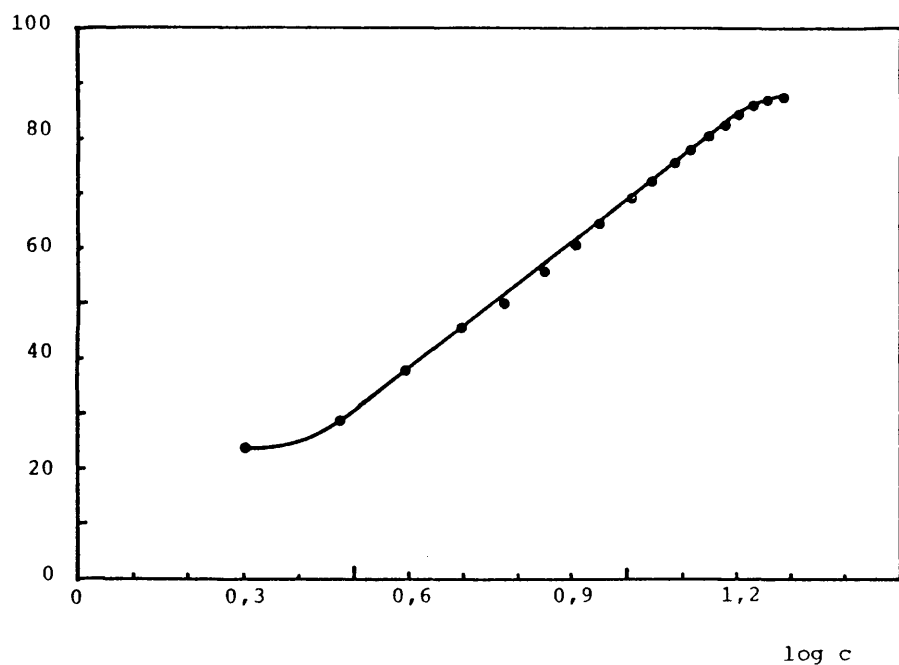


Figura III-6. Representación de Ringbom para el análisis del ácido abiético.

Como puede apreciarse en la figura, la zona de mínimo error fotométrico corresponde a concentraciones del ácido comprendidas entre 4 y 16 mg/l.

La determinación del ácido abiético en la colofonia se intentó abordar siguiendo el método descrito por Moksvin y col. (22), en el cual se traza la línea base tomando como longitudes de onda de referencia 230 y 250 nm.

Al registrar el espectro de absorción de una disolución alcohólica de la colofonia utilizada frente a las de ácido abiético patrón de concentración en unos casos superior y en otros inferior a la de colofonia (fig. III-7), se observó que los valores de λ a tomar para efectuar el trazado de la línea base, en nuestro caso, no aparecían muy definidos. Los resultados obtenidos tomando las longitudes de onda recomendadas en (22) no fueron satisfactorios por lo que se abordó la determinación por el método de los patrones internos, a pesar de que para éste no se encuentran referencias bibliográficas concretas.

A tal fin, se prepararon seis disoluciones que contenían idénticas cantidades de colofonia y cantidades crecientes de ácido abiético, tomando para ello los volúmenes necesarios de disolución alcohólica de la colofonia a analizar y del ácido patrón, ambas con una concentración de 25 mg/l (tabla III-2). Se aforó en todos los casos a 50 ml y se midió la absorbancia de las muestras a 242 nm, obteniéndose los datos que se representan en la figura III-8.

Tabla III-2. Determinación del ácido abiético en colofonia mediante la adición de patrones internos.

muestra	ml colofonia de 25 mg/l	ml de HAb patrón de 25 mg/l	mg/l de HAb	Absorbancia
1	25	0	x	0,432
2	25	1	x + 0,5	0,460
3	25	2	x + 1,0	0,485
4	25	3	x + 1,5	0,508
5	25	4	x + 2,0	0,537
6	25	5	x + 2,5	0,561

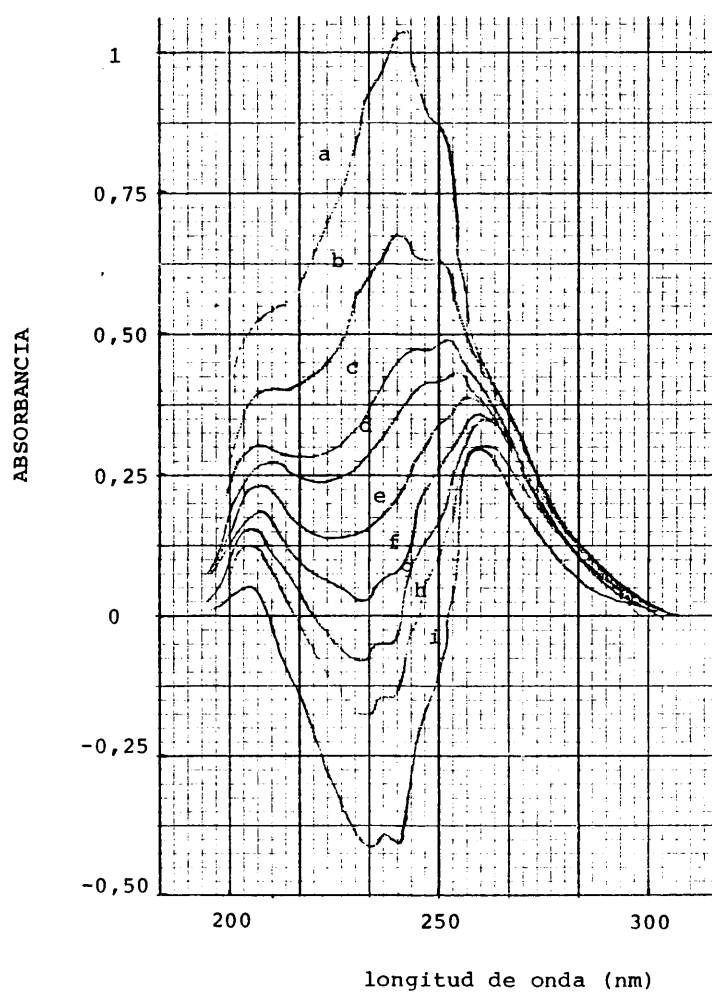


Figura III-7. Espectro de la colofonia disuelta en etanol frente a:

a) etanol, b,c,d,e,f,g,h,i) disoluciones de ácido
abiético de 6, 10, 12, 14, 16, 18, 20 y 25 mg/l .

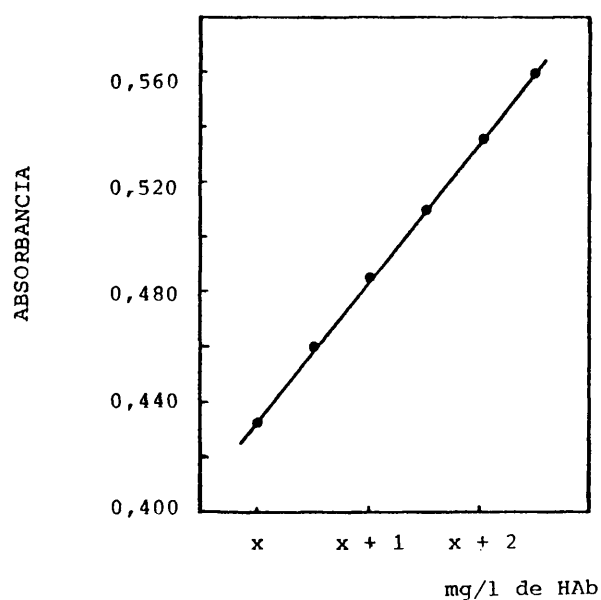
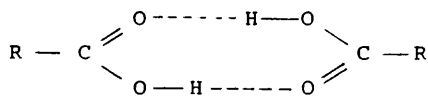


Figura III-8. Recta de calibrado en la determinación del ácido abiético en la colofonia por el método de los patrones internos.

A partir de los datos anteriormente relacionados se obtuvieron resultados suficientemente concordantes, que permitieron establecer mediante los cálculos analíticos apropiados que el tanto por ciento de abiético en la colofonia a emplear es del 57,6%. Así pues, éste será el método a emplear cuando se precise valorar abiético en colofonia.

En la bibliografía también se encuentran antecedentes acerca de un método de determinación de abiético en colofonia mediante espectroscopía IR (23), pero no se ha considerado necesario utilizar este método por los buenos resultados obtenidos con el de espec

Las bandas más intensas aparecen en los dos espectros a 1680 cm^{-1} y se atribuyen a la vibración de tensión del grupo carboxilo libre (23). Las bandas a 2900 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de tensión C-H de los grupos metilo o metileno. La banda comprendida entre 3600 y 2300 cm^{-1} en el espectro en KBr es característica del enlace de hidrógeno del grupo -COOH , sobre todo en el pequeño máximo registrado a 3400 cm^{-1} . Cuando se disuelve el ácido en cloroformo, el aspecto de esta banda cambia ostensiblemente debido a la asociación por puente de hidrógeno intermolecular que se traduce en la dimerización del ácido en esta forma:



Es característico el desplazamiento de la banda a 3600 cm^{-1} , lo que refuerza la indicación anterior.

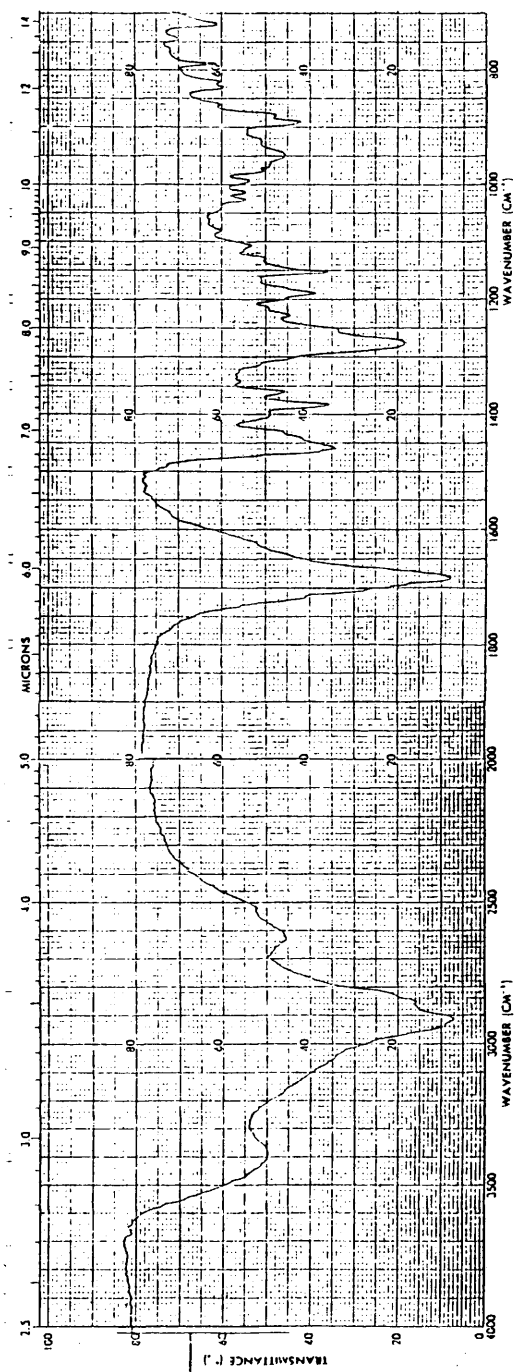


Figura III-9. Espectro IR del ácido abiético en pastilla de KBr.

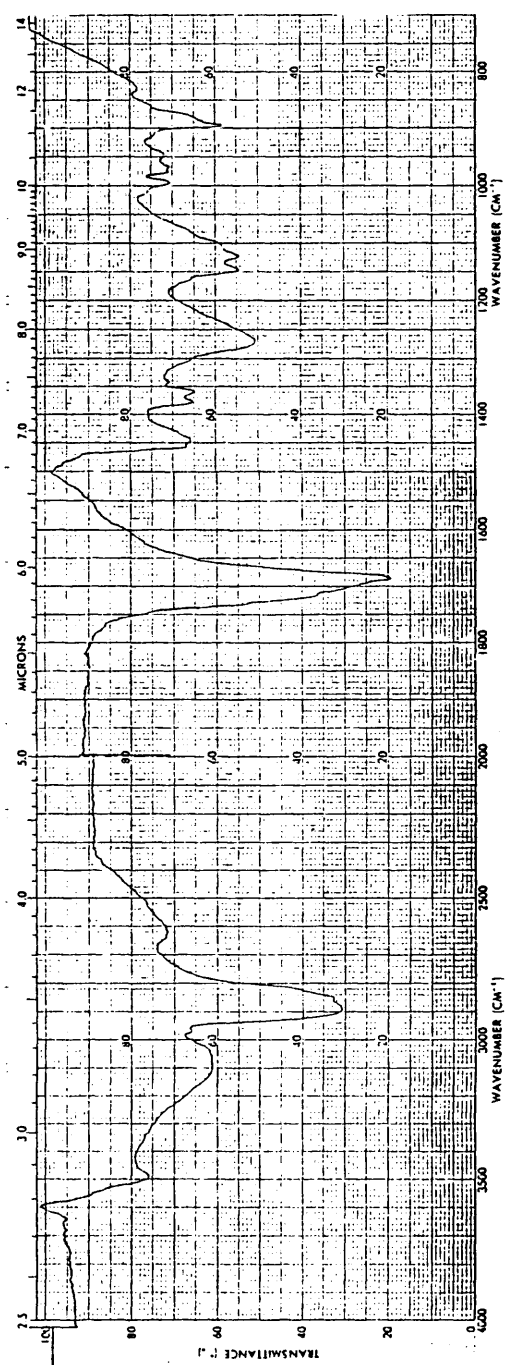


Figura III-10. Espectro IR del ácido abiético disuelto en cloroformo.

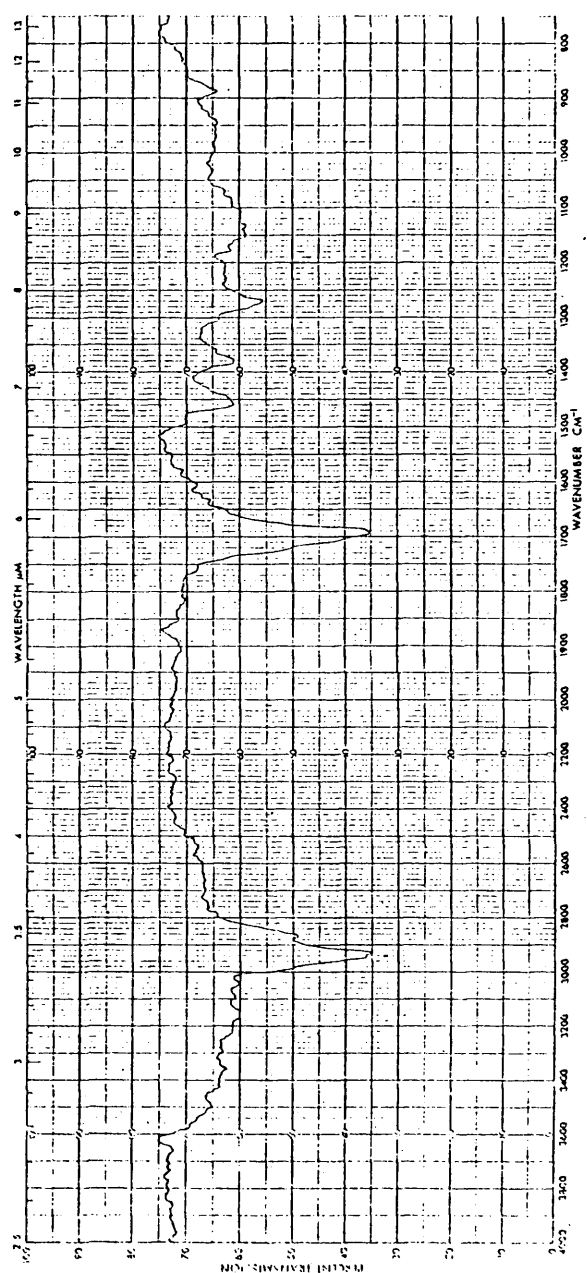


Figura III-11. Espectro IR de la colofonia disuelta en cloroformo.

En cuanto a la colofonia utilizada, procede de la resina del Pinus Pinaster y presenta las características siguientes:

Su grado de color está comprendido entre el N y el X, es decir, pertenece al grupo de las denominadas claras.

El producto funde en un intervalo de temperatura de 78 a 80°C. Se da el intervalo de fusión ya que a temperaturas ligeramente inferiores la colofonia se reblandece formando una pasta transparente semejante a un líquido, por lo que el punto de fusión no es definido. El valor obtenido es ligeramente inferior, pero muy próximo, al que de forma más frecuente presenta este tipo de colofonias, que es de 80 a 90°C, lo cual indica, en primera instancia, un elevado contenido en ácidos resínicos.

Por otra parte, la determinación de los índices de acidez (85) y de saponificación (86) de la colofonia empleada, según las normas ASTM arrojó unos valores de 168,7 y 183,4, respectivamente, lo que confirma un elevado contenido en ácidos libres e indica la existencia de una pequeña fracción de ácidos esterificados.

También se ha registrado el espectro IR de la colofonia disuelta en cloroformo (fig. III-11) que resulta ser similar al del ácido abiético, lo cual, era previsible al ser éste el componente mayoritario en la colofonia y tener los restantes ácidos de la misma estructuras similares.

III.1.2 Determinación del cobre y del zinc.

Para el análisis cuantitativo del zinc y del cobre en fase acuosa se han empleado distintos métodos analíticos en función de la concentración del ión metálico existente en las muestras.

El cobre se ha determinado por espectrofotometría de absorción atómica en las siguientes condiciones:

- Fuente de luz: lámpara de cátodo hueco del metal
(intensidad de alimentación en corriente continua 15 mA).
- Longitud de onda a la que se han realizado las medidas: 324,8 nm.
- Anchura de rendija: 0,7 nm.
- Tipo de llama: oxidante, de aire-acetileno.
- Flujo de gases: acetileno, 3,6 l/min.; aire, 2,6 l/min.

La eliminación de interferencias debidas a lo que se denomina absorción de fondo se ha efectuado automáticamente al emplear un corrector de fondo consistente en una lámpara de arco de deuterio cuando se hizo necesario por la existencia de una elevada concentración de sales extrañas, o bien si la concentración del cobre era menor de 2 mg/l.

La ley de Lambert-Beer se cumple en un intervalo de concentraciones de cobre que va desde 0 hasta 5 mg/l. Si las muestras exceden del límite superior se diluyen hasta encajarlas en el intervalo mencionado. Como es obvio, si la concentración del cobre en las muestras es excesivamente grande, la dilución a efectuar también lo será y esta situación conducirá a errores inevitables. Por este motivo se ha adoptado un segundo método para la determinación del cobre, que se empleará cuando el análisis por absorción atómica implique diluir la muestra original más de cien veces. El método complementario elegido ha sido el iodométrico que, como es sabido, consiste en añadir ioduro potásico en exceso a la muestra con lo que precipita ioduro cuproso y se libera iodo. La cantidad de halógeno producida se valora con una disolución de tiosulfato sódico factorizada convenientemente (87).

La determinación del zinc también se ha realizado preferentemente por absorción atómica, para lo cual se fijaron las siguientes condiciones:

- Fuente de luz: lámpara de cátodo hueco del metal
(intensidad de alimentación en co
rriente continua: 15 mA).
- Longitud de onda a la que se han realizado las me
didas: 213,9 nm.
- Anchura de rendija: 0,7 nm.
- Tipo de llama: oxidante, de aire-acetileno.
- Flujo de gases: acetileno, 3,6 l/min., aire,
2,6 l/min.

La absorción de fondo también se ha corregido automáticamente como en el caso del cobre.

El intervalo de concentraciones en que se cumple la ley de Lambert-Beer abarca desde 0 hasta 1,0 mg/l. Cuando hubo que diluir excesivamente las muestras de partida, la determinación del zinc se efectuó por complexometría con EDTA, en presencia del sistema regulador de pH amoniacal-cloruro amónico y negro de eriocromo T como indicador (88).

III.2 Aparatos y reactivos.

Para el desarrollo de la experimentación se han empleado los siguientes aparatos:

- Potenciómetro de precisión Beckman, modelo Century SS, con electrodo combinado de vidrio-calomelanos. Para la realización de las medidas se calibró previamente con tampones Normex de pH = 4,0 , 7,0 y 9,0 de la casa Carlo Erba.
- Agitador Vibromatic 384 de la casa Selecta, que posee controles automáticos del tiempo y de la velocidad de agitación y permite el tratamiento simultáneo de una serie de muestras.
- Balanza analítica Mettler H-33 que permite la medida de décimas de miligramo con una precisión de ± 1 .
- Espectrofotómetro UV-visible Beckman, modelo DB-GD, de haz doble que opera entre las longitudes de onda de 760 y 200 nm.
- Registrador potenciométrico lineal Houston Omnicribe acoplado al espectrofotómetro Beckman DB-GD.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer, modelo 373.
- Espectrofotómetro de IR Beckman, modelo 4240.

Asimismo, se han utilizado los siguientes reactivos:

- Acido abiético "Fluka", $C_{20}H_{30}O_2$ de P.M. 302,42.
- Acido acético "Probus", de P.M. 60,05.
- Acido sulfúrico "Probus" de P.M. 98,08.
- Acido clorhídrico "Probus", de P.M. 36,45.
- Hidróxido sódico "Probus", de P.M. 40,01.
- Hidróxido potásico "Probus", de P.M. 56,01.
- Oxido de calcio "Probus", de P.M. 56,08.
- Amoníaco "Probus", de P.M. 17,03.
- Nitrato de cobre (II) "Merck", P.A., de fórmula $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, de P.M. 241,60.
- Nitrato de zinc (II) "Merck", P.A., de fórmula $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de P.M. 297,47.
- Sulfato de cobre (II) "Probus", de P.M. 159,61.
- Sulfato de zinc "Probus", de P.M. 97,45.
- Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, "Merck", P.A., $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$, de P.M. 336,21.
- Tiosulfato sódico, "Merck", P.A., de P.M. 158,13.
- Acetato sódico, "Probus", de P.M. 82,04.
- Ioduro potásico, "Probus", de P.M. 166,02.
- Tolueno "Probus", de P.M. 92,13.
- Cloroformo "Probus", de P.M. 119,39.
- Alcohol del 95% "Probus", de P.M. 46,07.

IV. ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL Cu(II)

IV.1 Ensayos previos.

Dada la ausencia de datos bibliográficos referentes al empleo de los ácidos resínicos como agentes de extracción, se estimó necesario realizar algunos ensayos exploratorios para obtener una mínima información sobre la capacidad, de los reactivos como extractantes del Cu(II).

Se empleó como disolvente el tolueno, pues con arreglo a los datos consignados en la tabla II-2 resultaba el más apropiado en orden a su asequibilidad, facilidad de manejo y pequeña constante dieléctrica. Además, los resultados obtenidos con posterioridad empleando otros disolventes (como, por ejemplo, cloroformo) no mejoraron los conseguidos con el tolueno.

Puesto que la variable de mayor influencia en la extracción debe ser el pH, se realizaron series de ensayos para diferentes valores del mismo. Se trabajó inicialmente con ácido abiético y el procedimiento fué el siguiente:

En una ampolla de decantación se colocaron 5 ml de disolución de nitrato de cobre (II) $5 \cdot 10^{-3}$ M, se añadieron cantidades variables de NaOH 0,01N o de NH_3 de igual concentración y la cantidad de agua necesaria para que el volumen de fase acuosa, fuese de 25 ml. A continuación se pusieron en dicho recipiente 25 ml de ácido abiético disuelto en tolueno en concentración de 0,1M. Se

agitó durante 15 minutos, se permitió que decantasen las muestras durante otros 15 minutos, transcurridos los cuales se separaron las fases, midiéndose el pH de la acuosa y determinándose su contenido en cobre por espectrofotometría de absorción atómica. La cantidad de cobre extraída se calculó por diferencia entre la inicial y la restante en la fase acuosa después de la extracción.

Los valores de las variables operativas en esta primera serie de ensayos fueron:

- Relación de volumen fase orgánica/fase acuosa = 1.
- Concentración inicial del cobre en fase acuosa = 10^{-3} M.
- Concentración del ácido abiético en la fase orgánica = 0,1 M.
- pH = variable.

Las concentraciones del ácido abiético y del cobre se fijaron en los valores citados con objeto de que, en primer lugar, la relación molar HAb/Cu(II) fuese lo suficientemente elevada como para que el equilibrio de extracción se desplazase hacia los productos y en segundo lugar, para que existiese exceso del ácido, aunque se llegase a extraer la totalidad del cobre. De esta forma la concentración del ácido en la fase orgánica permanecería prácticamente constante a lo largo de toda la extracción. Además la concentración de trabajo elegida para el cobre es la apropiada en orden al análisis posterior de las muestras por absorción ató-

mica: si se empleasen disoluciones excesivamente concentradas sería inevitable el tener que diluirlas en gran escala, lo que podría aparejar errores importantes. Si por el contrario la concentración de Cu(II) fuese muy pequeña el error se podría cometer en la preparación de las propias disoluciones de partida.

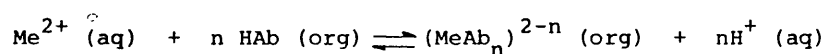
Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla:

Tabla IV-1. Ensayos previos para la determinación del Cu(II) con ácido abiético.

Concentración de base (mol/l)	adición de NaOH		adición de NH ₃	
	pH final	%Extracción	pH final	%Extracción
$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,7	1,0	3,5	4,7
$8,0 \cdot 10^{-4}$	4,1	20,0	3,8	16,0
$1,2 \cdot 10^{-3}$	4,3	41,5	4,1	35,0
$1,6 \cdot 10^{-3}$	4,6	61,5	4,2	55,7
$2,0 \cdot 10^{-3}$	4,7	78,8	4,4	62,5
$2,4 \cdot 10^{-3}$	4,9	79,5	4,5	74,1
$2,8 \cdot 10^{-3}$	5,1	87,3	4,8	79,9
$3,2 \cdot 10^{-3}$	5,2	88,3	4,9	81,1
$3,6 \cdot 10^{-3}$	5,5	89,9	5,0	86,4
$4,0 \cdot 10^{-3}$	5,7	92,0	5,1	87,3
$4,4 \cdot 10^{-3}$	5,8	89,9	5,4	89,4
$4,8 \cdot 10^{-3}$	6,1	83,4	5,7	86,8

Puede apreciarse que el pH final de la fase acuosa afecta en ambos casos al porcentaje de cobre extraído, que de forma gene

ral se incrementa a medida que la acidez disminuye, si bien se alcanza un máximo a pH = 5,7 cuando se adiciona sosa y a pH = 5,4 al adicionar amoníaco, por lo que no se estimó necesario continuar ensayando la extracción a pH más altos. Como el equilibrio propuesto para la extracción de cationes por formación de resinatos metálicos se puede formular:



los resultados obtenidos serían predecibles excepto en la disminución en la cuantía de la extracción a partir de un cierto valor de pH. Así pues, la explicación de este comportamiento debe basarse en la coexistencia de otros equilibrios en la disolución acuosa en los que también intervendrá el catión a extraer. Si a dicha disolución sólo se le añade NaOH, el cobre podrá estar únicamente o como catión libre o formando especies hidroxiladas, siendo sus respectivas concentraciones función del pH, como está representado en la figura IV-1.

El máximo porcentaje de extracción se alcanza precisamente para el valor del pH al cual la concentración de Cu(II) como catión libre comenzaría a disminuir en ausencia de complejantes.

Al sustituir la disolución de NaOH por la de NH_3 se pretendía comprobar si la influencia del pH sobre el porcentaje de extracción era análoga, aún a pesar de que el Cu(II) se encontrase inicialmente formando diversas especies complejas. En efecto, co-

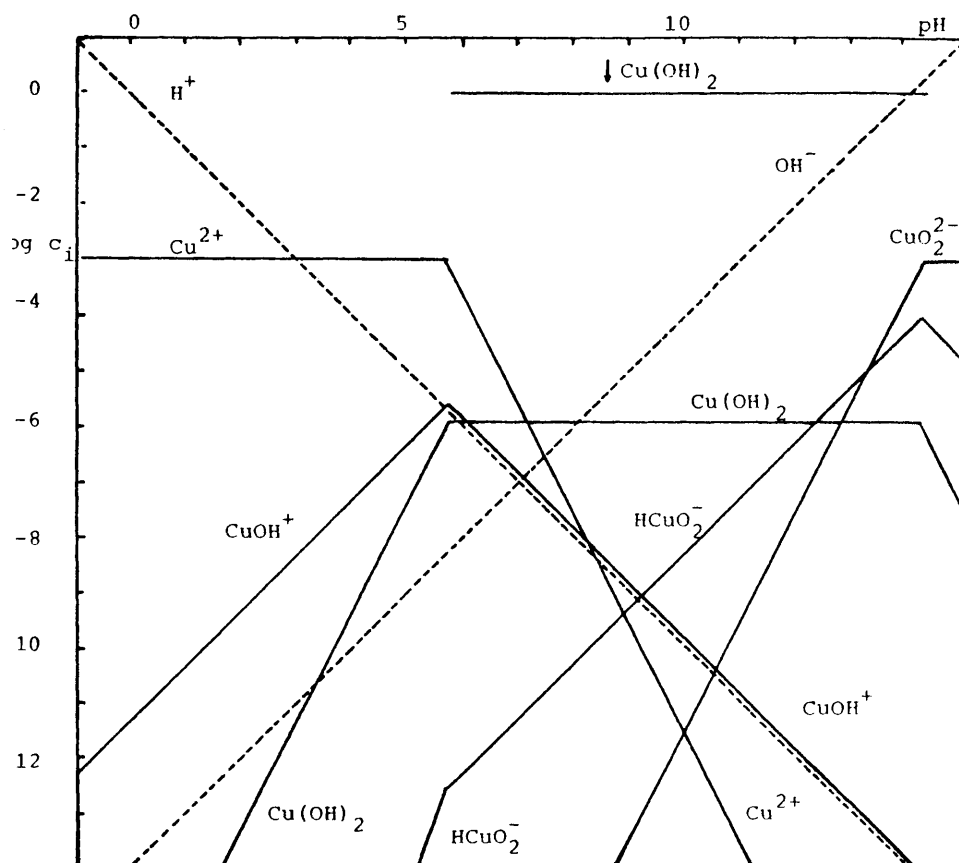


Figura IV-1. Diagrama de existencia de especies en función del pH para $[Cu^{2+}] = 10^{-3} M$.

mo puede apreciarse en la figura IV-2 en la disolución amoniaca de cobre a extraer predominaran las especies aminadas hasta un $pNH_3 = 4,3$. Como incluso en la disolución más diluida en NH_3 el pNH_3 es 3,4, se parte de disoluciones en las que la concentración de $Cu(II)$ libre es al menos 20 veces menor que la de la especie compleja predominante en cada caso.

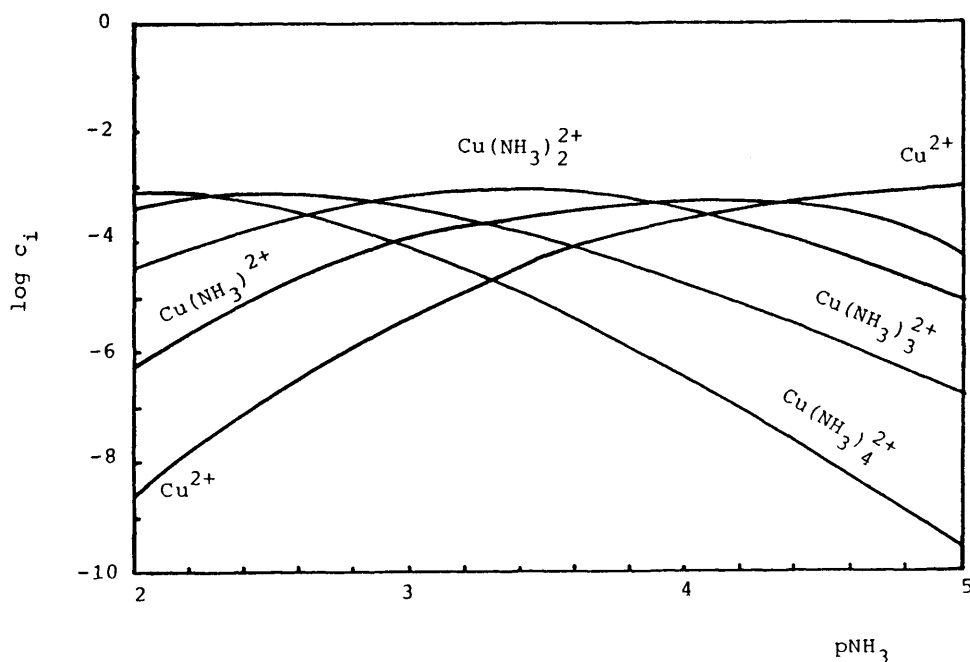


Figura IV-2. Diagrama de existencia de especies complejas en función del pNH_3 para $[Cu^{2+}] = 10^{-3} M$.

Los resultados son muy similares a los obtenidos empleando hidróxido sódico, si bien al comparar las curvas de extracción (fig. IV-3) se observará que los máximos no coinciden y que el

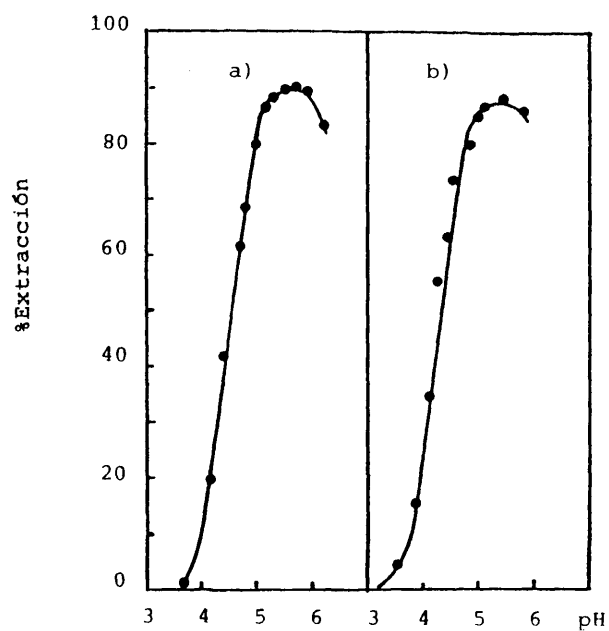


Figura IV-3. Curvas de extracción del Cu(II): a) con NaOH
b) con NH₃.

porcentaje de cobre extraído llega a ser mayor cuando se adiciona hidróxido sódico.

El comportamiento tan análogo, a pesar de la existencia inicial de complejos amoniacales del Cu(II) en la fase acuosa, es lógico habida cuenta de que la disminución de pH que conlleva la extracción provoca la destrucción de dichas especies comple-

jas. En el diagrama de la figura IV-4 se observa que para que a pH del orden de 6 unidades sea predominante alguna especie aminada, se necesitaría una concentración del sistema $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ superior a 10^{-1}M , lo que no ocurre en ninguno de los ensayos realizados. La pequeña disminución en la extracción a partir de $\text{pH} = 5,1$ podría deberse al aumento con el pH de la proporción de las mencionadas especies aminadas.

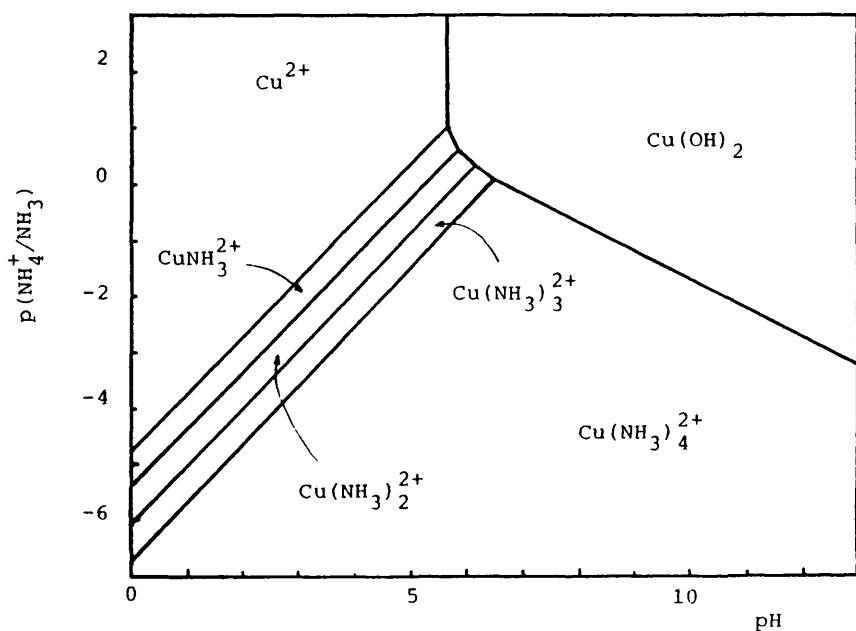


Figura IV-4. Diagrama de áreas de predominancia para el sistema $\text{Cu}(\text{II})/\text{NH}_3$ en función del pH y del pNH_3 .

Con objeto de comparar el comportamiento como extractante de la colofonia con el ácido abiético, se realizaron unos en

sayos añadiendo como base hidróxido sódico en condiciones similares a las descritas anteriormente. La disolución de colofonia en tolueno, empleada como fase orgánica, se preparó de manera que resultase 0,1N en ácido, teniendo en cuenta para ello los resultados obtenidos en la determinación de su índice de acidez, como quedó expuesto en el apartado III.1.1. Cuando se utiliza la colofonia en lugar de ácido abiético no hay variaciones demasiado significativas en el porcentaje de extracción, por lo que los resultados obtenidos con el mismo deberán ser extrapolables para la colofonia (tabla IV-2).

Tabla IV-2. Ensayos previos para la extracción del Cu(II) con colofonia.

Concentración de base añadida (mol/l)	pH final	%Extracción
$8,4 \cdot 10^{-4}$	4,1	20,9
$1,6 \cdot 10^{-3}$	4,1	62,8
$2,4 \cdot 10^{-3}$	4,9	80,6
$3,2 \cdot 10^{-3}$	5,2	88,7
$4,0 \cdot 10^{-3}$	5,7	91,8

Finalmente, aunque se tenía conocimiento de que este tipo de procesos extractivos no suele presentar inconvenientes cinéticos, ya que se trata de reacciones bastante rápidas, se realizaron ensayos en los que se modificó el tiempo de agitación, manteniéndose constante el resto de las variables operativas, lo que permitió comprobar que la reacción es prácticamente instantánea, no variando en ningún caso el tanto por ciento de cobre extraído a partir de los cinco minutos de agitación.

IV.2 Estudio de las variables operativas que influyen sobre la extracción del Cu(II) con ácido abiético.

Para realizar el estudio analítico de la extracción se trabajó con el ácido abiético por disponerse de esta sustancia como reactivo comercial y por tanto de composición y pureza comprobadas, mientras que la colofonia tiene composición variable no sólo por su procedencia sino también, y como ya se indicó en el capítulo II, por el tratamiento previo a que se someten las resinas.

Tras los buenos resultados obtenidos en los ensayos preliminares se estimó procedente realizar una experimentación sistemática con objeto de establecer si existen unas condiciones en las que la extracción del cobre sea total o al menos permita su aplicación para los fines analíticos e industriales que se persiguen en el presente trabajo. Así pues, se estudiaron separadamente las distintas variables operativas.

IV.2.1 Influencia del pH.

Los resultados de los ensayos previos indican que por debajo de un pH final de 4 no se consiguen extracciones significativas. Asimismo a pH = 6 comenzaba ya, bien empleando sosa o amoníaco, un descenso del porcentaje de extracción, por lo cual se decidió estudiar la influencia del pH en ese intervalo.

También se había comentado la modificación del pH durante la extracción, circunstancia que impide concluir qué ocurre a un pH determinado; por ello se decidió tamponar las disoluciones acuosas iniciales. En el intervalo de pH indicado pueden utilizarse como disoluciones reguladoras las formadas por el sistema ácido acético-acetato sódico. Se eligieron éstas aún a pesar de que el cobre forma complejos con los iones acetato, a la vista de la escasa influencia que tienen los complejos amoniacales, aún siendo más estables. Así, inicialmente se trabajó con un tampón muy diluido (0,05M) y solamente al comprobar que el pH se modificaba durante la extracción se aumentó la concentración del sistema acético-acetato, ensayandose las concentraciones de 0,5 y 1,0M. Así pues, se hicieron tres series de extracciones en las condiciones siguientes:

- Relación en volumen fase acuosa/fase orgánica = 1.
- Concentración inicial del cobre en la fase acuosa = 10^{-3} M.
- Concentración del ácido abiético en la fase orgánica = 0,1M.
- Concentración del sistema ácido acético-acetato sódico = 0,05 , 0,5 ó 1,0M.
- pH = distinto en cada ensayo.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV-4.

Tabla IV-4. Influencia del pH sobre el porcentaje de extracción del Cu(II) en presencia del sistema ácido acético-acetato sódico.

70

concentración del sistema HAC-NaAc											
0,05M						0,5M			1,0M		
pH inicial	pH final	%Extracción	pH inicial	pH final	%Extracción	pH inicial	pH final	%Extracción	pH inicial	pH final	%Extracción
3,5	3,5	0	3,4	3,4	0	4,2	4,2	0	4,2	4,2	0
4,0	3,9	1,5	3,9	3,9	0	4,7	4,7	0	4,7	4,7	4,0
4,5	4,4	11,9	4,4	4,4	4,5	4,9	4,9	4,5	4,9	4,9	6,7
4,8	4,7	21,9	4,8	4,8	20,9	5,3	5,3	20,9	5,3	5,3	16,0
4,9	4,8	43,2	5,0	5,0	37,0	5,6	5,6	37,0	5,6	5,6	35,8
5,3	5,1	69,8	5,3	5,3	62,5	5,7	5,7	62,5	5,7	5,7	45,0
5,5	5,2	86,1	5,5	5,5	77,9	5,9	5,9	77,9	5,9	5,9	68,1
5,7	5,3	88,2	5,7	5,7	91,2	6,1	6,1	91,2	6,1	6,1	84,2
6,2	5,6	93,4	6,1	6,1	94,5	6,3	6,3	94,5	6,3	6,3	95,4
7,2	5,9	95,4	6,5	6,3	94,6	7,0	6,5	94,6	7,0	6,5	96,2

Como puede observarse, con el tampón más diluido las variaciones entre el pH inicial y el final son considerables aunque en los pH más bajos los valores son similares; esto se debe al escaso rendimiento de extracción. Sin embargo, al aumentar el pH, con el consiguiente incremento de la extracción, las variaciones llegan a ser mayores que la unidad. El tanto por ciento de cobre extraído es ya superior al obtenido con NaOH o NH_3 pero no llega a alcanzarse el 100%.

El incremento de la concentración de agente tamponante se traduce en dos efectos que eran de esperar. De un lado, el pH se mantiene si se trabaja a un valor inferior a 6,1 pero, para un mismo pH, el rendimiento de extracción es menor que en la serie anterior. Con el aumento de la concentración hasta 1,0M sólo se consigue ampliar el intervalo de tamponamiento efectivo hasta $\text{pH} = 6,3$, mientras que los porcentajes de extracción disminuyen. Es lógico pensar que este efecto se debe al mayor grado de complejamiento del Cu(II) al aumentar la concentración de acetatos.

La comparación de los resultados expuestos es más sencilla si se representan conjuntamente las tres curvas de extracción (fig. IV-5).

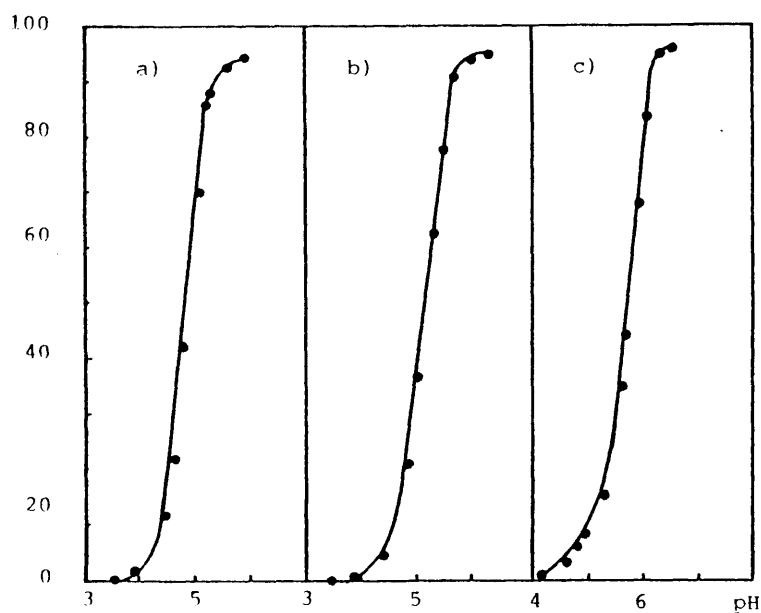


Figura IV-5. Curvas de extracción para el Cu(II) en presencia del sistema ácido acético-acetato sódico:
a) 0,05M; b) 0,5M; c) 1,0M.

Aunque el máximo tanto por ciento de extracción que se logra en el caso "c" es ligeramente superior a los otros, el 50% de extracción se consigue, sin embargo, a $\text{pH} = 5,8$, mientras que para concentraciones de tampón 0,5 y 0,05M son, respectivamente, 5,2 y 4,9. Por todo ello será necesario establecer la concentración mínima necesaria para conseguir un tamponamiento adecuado.

Las curvas representadas muestran el hábito ya conocido por los ensayos previos. El pH final afecta en gran medida al tanto por ciento de cobre extraído, existiendo un valor de pH a partir del cual no aumenta.

Según las consideraciones expuestas, parece aconsejable estudiar con más detalle los efectos que ejerce la concentración del sistema tamponante ácido acético-acetato sódico sobre la extracción.

IV.2.2 Influencia de la concentración del tampón.

Para estudiar la influencia de esta variable se trabajó en las mismas condiciones que en el apartado anterior utilizando disoluciones tampón de concentraciones diferentes a las ya utilizadas, pero comprendidas en el mismo intervalo. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla IV-5.

Lo más destacable de esta serie de valores es haber obtenido la extracción total del cobre con el tampón 0,2M a partir de pH = 5,6, mientras que en las otras dos series no se consigue, incluso siendo el pH final más alto. Es de resaltar, además, que en contra de lo que parecían indicar los datos registrados en el apartado anterior sobre la disminución de la extracción con el aumento de la concentración del sistema acético-acetato, existe distinto comportamiento según el intervalo de concentraciones

Tabla IV-5. Influencia del sistema ácido acético-acetato sódico en la extracción del Cu(II).

concentración del sistema HAC-NaAc									
0,1M				0,2M			0,8M		
pH inicial	pH final	%Extracción	pH inicial	pH final	%Extracción	pH inicial	pH final	%Extracción	
3,8	3,8	0	3,9	3,9	0	4,5	4,5	3,3	74
4,0	4,0	4,2	4,2	4,2	3,3	4,7	4,7	6,7	
4,2	4,2	7,1	4,5	4,5	23,3	5,0	5,0	13,3	
4,5	4,5	20,9	4,7	4,7	36,7	5,1	5,1	20,0	
5,0	5,0	59,7	5,0	5,0	63,3	5,2	5,2	28,3	
5,2	5,2	84,7	5,5	5,4	90,0	5,4	5,4	40,0	
5,7	5,4	89,7	5,6	5,5	97,3	5,5	5,5	48,3	
6,0	5,5	95,0	5,7	5,6	100	5,6	5,6	56,7	
6,3	5,6	98,0	6,0	5,7	100	5,8	5,7	66,7	
6,5	5,7	98,2	-	-	-	6,0	6,0	86,8	

estudiado. En efecto, si se representa el pH al cual se alcanza el 50% de extracción en función de la concentración del sistema tamponante a partir de los datos obtenidos de las curvas de la figura IV-5 y de las correspondientes trazadas con los datos de la tabla IV-5 (fig. IV-6) se puede observar que, aparentemente, la extracción debe de ser máxima precisamente para la concentración de agente tamponante 0,2M, ya que el pH_{50} es mínimo a esta concentración.

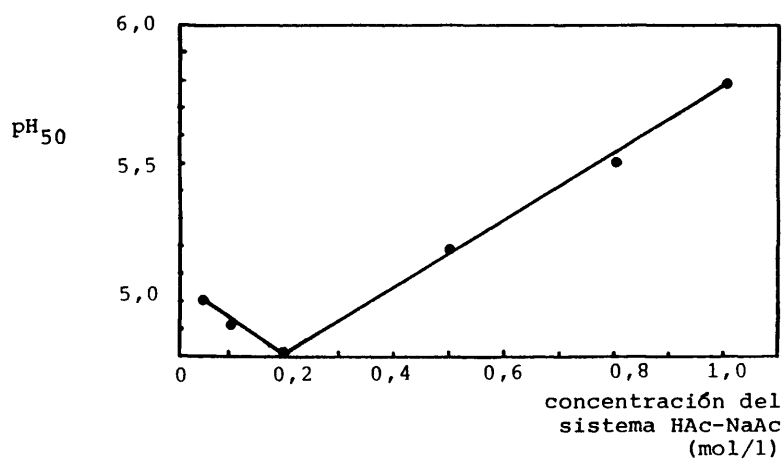


Figura IV-6. Representación del pH_{50} frente a la concentración del sistema tamponante.

Con el fin de analizar globalmente, no sólo la influencia de la concentración del tampón, sino también del pH, ya que

son factores interrelacionados, se han construido las gráficas de la figura IV-7 utilizando los datos consignados en las tablas IV-4 y IV-5.

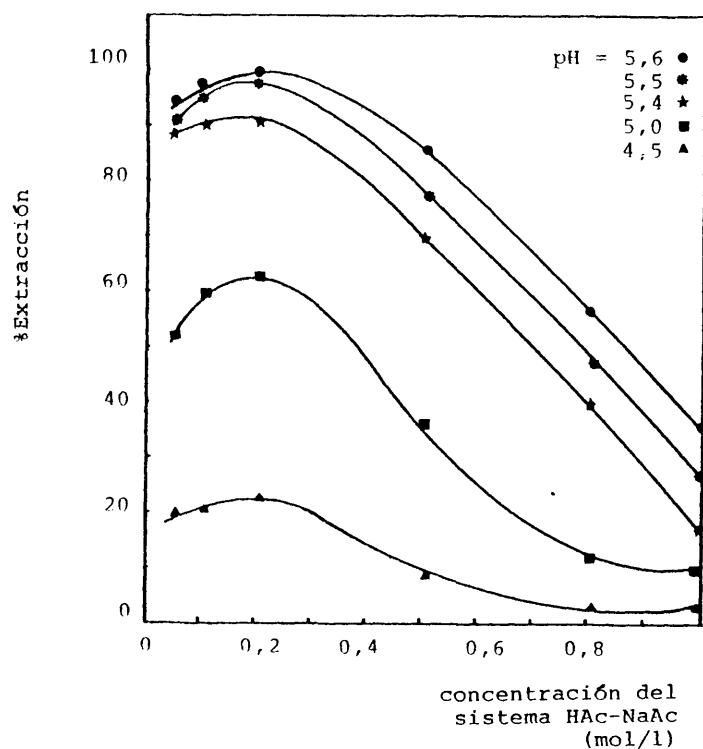


Figura IV-7. Influencia en la extracción de la concentración del tampón ácido acético-acetato sódico a distintos pH.

Se comprueba una vez más la gran influencia del pH en la extracción cuando se mantiene constante la concentración de tampón, así como la influencia de ésta cuando se fija el pH, pe

ro lo más interesante es observar que la familia de curvas obtenida presenta, para todos los pH, un máximo de extracción que coincide, aproximadamente, con la concentración del tampón 0,2M, lo que concuerda con lo observado en la figura anterior. Para la interpretación de estos hechos conviene hacer uso del diagrama de la figura IV-8, el cual nos permite una apreciación, aunque sea aproximada, de la predominancia de las especies a que puede dar lugar el Cu(II) en disolución acuosa en función del pH y en presencia de acetatos.

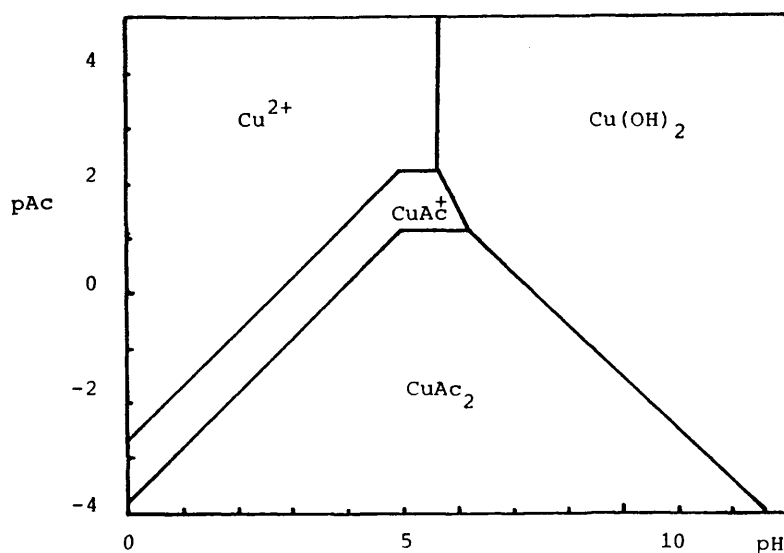


Figura IV-8. Diagrama de áreas de predominancia de especies para el sistema Cu(II)-acetatos en función del pAc y del pH.

La disminución de la extracción al aumentar la concentración del tampón es perfectamente lógica pues las especies catiónicas disminuyen su concentración y dejan de ser predominantes cuando la concentración del sistema acético-acetato se hace mayor de aproximadamente $10^{-0,7}M$, es decir de $0,2M$, para pH igual a 4,5 y para valores ligeramente superiores de pH a concentraciones de tampón algo inferiores. Por otra parte, la aparición del máximo no parece tener, a primera vista, una justificación aparente. Sin embargo, la observación detenida de la figura IV-8 permite decir que, precisamente, en el intervalo de concentraciones del sistema acético-acetato donde se produce el máximo de extracción la especie predominante es el $CuAc^+$. La explicación, pues, más verosímil para este comportamiento sería la de admitir la formación de un complejo mixto Cu-acetato-abietato que facilitase la extracción en dicha zona. La formación de este tipo de complejos no sólo ha sido descrita en numerosas ocasiones, sino que incluso se han llevado a cabo estudios que demuestran que estadísticamente la formación de especies con ligandos mixtos está generalmente favorecida (89)(90). El descenso de la extracción para concentraciones más bajas de tampón se debería a la disminución de la concentración de la especie citada ya que el $Cu(II)$ sería entonces predominante.

IV.2.3 Influencia de la concentración del ácido abiético.

De la ecuación propuesta en el apartado II.2.1 se desprende que un aumento en la concentración del ácido abiético en

la fase orgánica, debe suponer un desplazamiento del equilibrio hacia los productos, por lo cual se estudió su incidencia sobre la extracción para valores de $[HAb]_{org}$ superiores al 0,1M ya estudiado, que van hasta 0,5M, a fin de asegurar en todos los casos un valor elevado de la relación molar $HAb/Cu(II)$. Se plantearon varias series de experimentos paralelos a distintos pH, con una concentración constante del sistema $HAc-NaAc$ 0,05M y con el resto de las condiciones empleadas en el apartado IV.2.1.

Al utilizar la concentración indicada para el sistema $HAc-NaAc$ ya se sabía que su efecto tamponante no iba a ser el óptimo, pero también se había comprobado que el intervalo de pH sería suficiente para asegurar una aceptable extracción del $Cu(II)$ pero sin que, precisamente, fuera total a fin de observar la influencia de la variable en estudio.

Por otra parte, esa modificación del pH no significa una variación apreciable de la concentración de HAb en la fase orgánica.

En la tabla IV-6 se encuentran reflejados los resultados obtenidos para las nuevas concentraciones del extractante, siendo lo más significativo que para concentraciones de HAb 0,5M se extrae la totalidad del cobre. Con las otras dos concentraciones ensayadas se alcanzan porcentajes significativamente altos, si bien, dado el hábito que tomarían las curvas, puede decirse que, incluso a pH más altos, no se llegaría al 100% de extracción.

Tabla IV-6. Influencia de la concentración de ácido abiético a distintos pH.

$[HAb]_{org}$					
0,2M		0,3M		0,5M	
pH final	%Extracción	pH final	%Extracción	pH final	%Extracción
3,9	0	3,8	0	3,5	0
4,3	37,3	4,0	3,3	4,0	7,4
4,4	43,1	4,2	23,3	4,3	64,2
4,6	55,9	4,4	56,2	4,4	70,2
4,8	74,6	4,6	70,0	4,6	78,8
4,9	80,7	4,8	81,7	4,7	88,1
5,0	89,0	4,9	87,0	4,9	92,1
5,2	90,7	5,0	90,8	5,0	92,4
5,3	93,4	5,2	93,3	5,2	97,0
5,5	94,1	5,5	97,0	5,5	100

Con objeto de poder apreciar globalmente la influencia de la concentración del abiético en la fase orgánica se han representado los porcentajes de extracción en función de la misma a cinco valores de pH distintos (fig. IV-9).

Como era previsible el aumento de $[HAb]_{org}$ incrementa la extracción. A pH superior a 5 la influencia no es demasiado acusada y la pendiente de las curvas va disminuyendo a medida que crece el pH. A pH inferior, la variación es mucho más pronunciada, tanto más cuanto menor sea la concentración del extractante en la fase orgánica. Asimismo y como ambas variables,

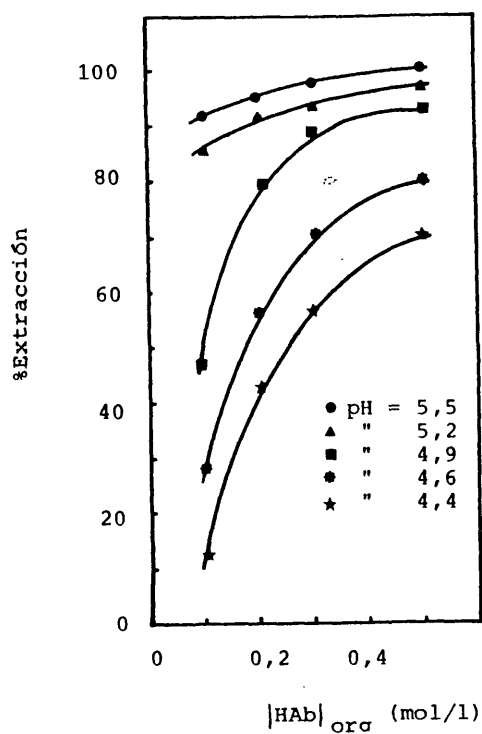


Figura IV-9. Representación del porcentaje de extracción del Cu(II) en función de la concentración del ácido abiético en fase orgánica a varios pH.

$[HAb]_{org}$ y pH, se influyen recíprocamente, para una concentración alta del ácido la influencia del pH es mucho menor que para bajas concentraciones. En resumen, y como puede apreciarse en la figura IV-10, lo que realmente condiciona la cantidad de cobre extraída es la relación $[HAb]_{org} / [H^+]_{aq}$.

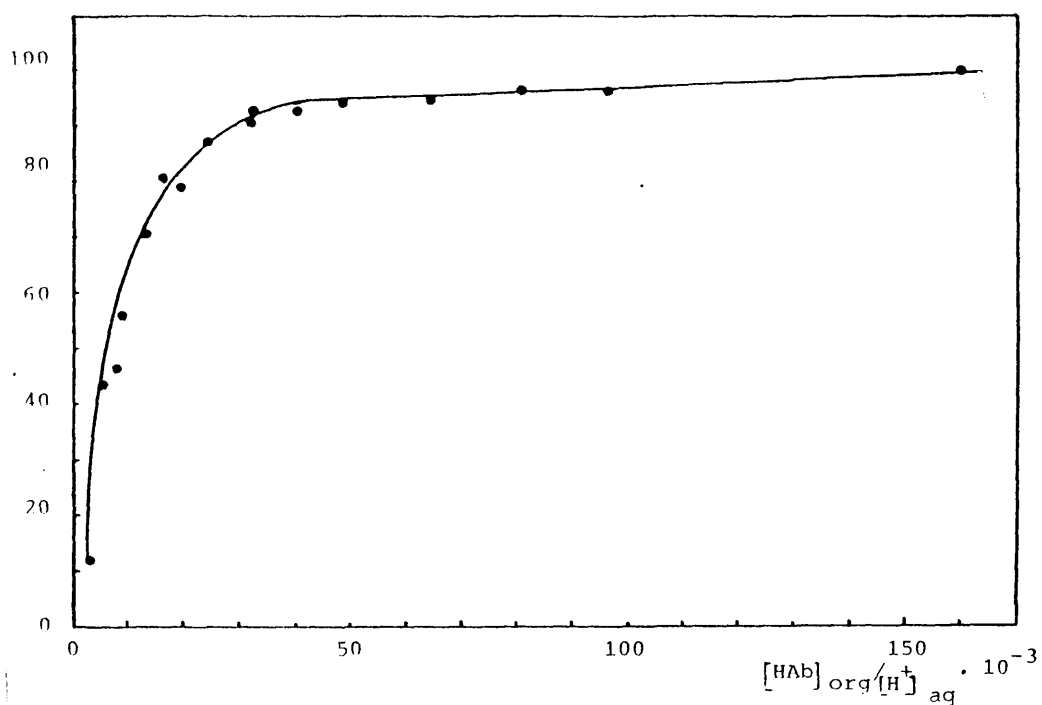


Figura IV-10. Representación del porcentaje de extracción en función de la relación $\frac{[HAb]_{org}}{[H^+]_{aq}}$.

IV.2.4 Influencia de la concentración del cobre en la fase acuosa.

Para el estudio de esta variable se trabajó buscando las condiciones en las que las demás no se modificasen durante el proceso de extracción. La concentración del ácido abiético en la fase orgánica fué 0,1M, ya que es la mínima a la que se ha conseguido una extracción total. La concentración de tam

pón fué 0,5M y el pH de trabajo 6.1, pues es el pH máximo que se puede mantener constante con dicha concentración de tampón y como consecuencia de lo observado en el apartado anterior la relación $|HAb|_{org} / |H^+|_{aq}$ no debe modificarse. De otro lado, la alta concentración de acetatos mantendría al cobre en el mayor grado de complejamiento, por lo que su concentración en la fase acuosa sólo se modificaría como consecuencia del propio proceso de extracción. El intervalo de concentración de cobre estudiado comprende desde $5 \cdot 10^{-5}M$ hasta $10^{-3}M$. El resto de las condiciones de trabajo fueron las mismas que en los apartados precedentes y los resultados obtenidos al seguir el procedimiento operatorio ya descrito se relacionan en la tabla IV-7.

Tabla IV-7. Influencia de la concentración del cobre en la fase acuosa sobre el tanto por ciento de extracción.

$[Cu^{2+}]$ inicial (mol/l)	$[Cu^{2+}]$ final (mol/l)	%Extracción
$4,7 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	83,3
$7,9 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	88,0
$9,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	88,3
$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	92,0
$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	93,3
$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	93,7
$5,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	94,1
$7,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	94,3
$9,5 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	94,5

La representación de estos datos permite apreciar con mayor claridad que si la concentración inicial del cobre en la

fase acuosa aumenta, el porcentaje de cobre extraído también lo hace, siendo este efecto más notorio a concentraciones pequeñas y tendiendo la curva a ser asintótica cuando dicha concentración es mayor o igual que $7 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (fig. IV-11). Sin embargo, una interpretación adecuada del proceso, exige que las cantidades representadas se correspondan con las concentraciones de las especies que figuran en el equilibrio de extracción propuesto, por lo que se ha representado la concentración de cobre en fase orgánica, que debe ser igual a la concentración de complejo extraído, frente a la $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}$ (fig. IV-12).

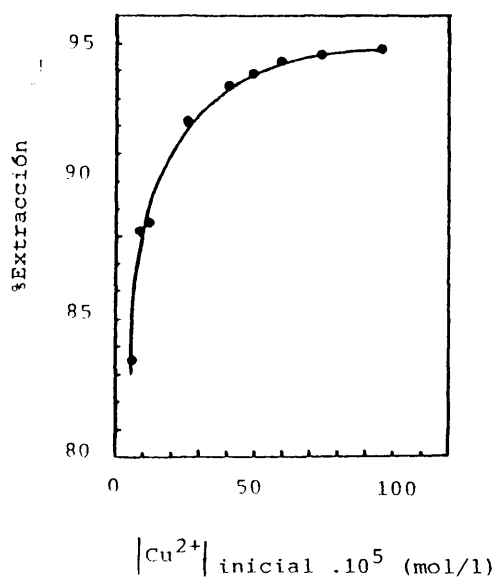


Figura IV-11. Representación del porcentaje de extracción en función de la concentración inicial del cobre en la fase acuosa.

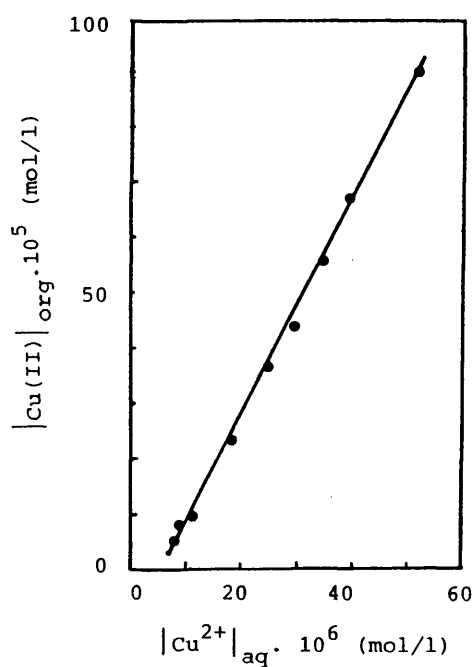


Figura IV-12. Representación de la concentración de cobre en fase orgánica frente a la concentración en fase acuosa en el equilibrio.

observandose que existe una proporcionalidad entre ambas, como se puede deducir de sus posiciones relativas en la expresión de la constante del equilibrio de extracción, teniendo en cuenta que el resto de los factores que intervienen se han mantenido constantes.

IV.2.5 Influencia de la fuerza iónica.

Aunque los resultados obtenidos son perfectamente coherentes con las modificaciones de las variables estudiadas, la

fuerza iónica es un factor de influencia que debe también ser tenido en cuenta, dado que las concentraciones totales de electrolitos añadidas a la disolución cúprica han sido muy diferentes según los casos y, en algunos de ellos, como ocurría al estudiar la influencia de la concentración del tampón, significativamente altas.

Para estudiar el efecto de esta variable sobre la extracción del cobre se añadieron distintas cantidades de NaNO_3 , sal que fué elegida por no formar especies complejas con el Cu(II) . Se operó en las condiciones usuales, siendo la concentración del sistema ácido acético-acetato sódico igual a 0,05M y el pH = 5,9; de esta forma el efecto del tampón sobre la fuerza iónica es mínimo.

Según se aprecia en la tabla IV-8, al aumentar la fuerza iónica de la fase acuosa disminuye el tanto por ciento de cobre extraído. No obstante, la variación es pequeña pues a pesar de la amplitud del intervalo estudiado, la extracción decae sólo un 3,5% entre los valores máximo y mínimo de la fuerza iónica.

Tabla IV-8. Influencia de la fuerza iónica en presencia de NaNO_3 .

NaNO_3 (mol/l)	Fuerza iónica	%Extracción
0	0,025	95,4
$5 \cdot 10^{-2}$	0,075	95,2
10^{-1}	0,125	95,2
$2 \cdot 10^{-1}$	0,225	94,8
$4 \cdot 10^{-1}$	0,425	92,9
$8 \cdot 10^{-1}$	0,825	92,0

La fuerza iónica de las disoluciones con las que usualmente se ha trabajado ha sido inferior a 0,425 excepto cuando se utilizó el tampón 1M, por lo que la modificación que se puede producir en el porcentaje de extracción no debe exceder, en ningún caso al 2%; por esta causa no se consideró necesario hacer intervenir este factor de influencia en la discusión de los resultados obtenidos.

IV.2.6 Influencia de algunos agentes complejantes del cobre.

En apartados anteriores se ha discutido la influencia en la extracción del cobre de agentes complejantes tales como el amoníaco y los acetatos, que se habían añadido como bases. Asimismo en la bibliografía se menciona que la presencia de sustancias extrañas, que pueden ser complejantes, como el cloruro, afectan al tanto por ciento de metal extraído, bien aumentándolo bien disminuyéndolo (52). Como consecuencia de todo ello, se estimó conveniente estudiar la posible influencia de algunas especies formadoras de complejos con el Cu(II), que pueden ser de tipo orgánico de origen natural, o bien iones inorgánicos presentes en las disoluciones metálicas como consecuencia de su presencia en el suelo o en los minerales, o debido a los tratamientos seguidos para la recuperación del propio metal (91).

Las condiciones operativas fueron las habituales, excepto que la concentración del sistema ácido acético-acetato sódico fué 0,1M, a fin de que el tanto por ciento de cobre extraído fuese suficientemente alto y, además, que permitiese comprobar un aumento, en el caso de que éste se produjese.

La concentración del agente complejante elegida en estos experimentos fué 0,1M, para asegurar un gran exceso del mismo con respecto al cobre y para que la concentración del ión complejante fuese al menos de un orden similar a la de los acetatos, de forma que la estabilidad de las especies formadas dependiese fundamentalmente de los pK y no de las concentraciones relativas del tamponante y del complejante. En la tabla IV-9 se exponen los resultados correspondientes.

Tabla IV-9. Influencia en la extracción de algunos agentes complejantes del cobre en presencia del sistema ácido acético-acetato sódico.

Ión complejante	pK global de inestabilidad	pH final	%Extracción
Citrato ($C_6O_7H_5^{3-}$)	14,2	6,5	0
Oxalato ($C_2O_4^{2-}$)	8	5,8	0
Tartrato ($C_4O_6H_4^{2-}$)	5,1	6,4	23,3
Fluoruro	0,7	5,7	94,5
Cloruro	0,1	5,6	94,2
Bromuro	0,3	5,6	94,3
sin adición de complejante	-	5,6	98,0

Puede observarse que el pH final obtenido se modifica como consecuencia de la distinta basicidad del agente complejante,

siendo significativo que incluso en el caso del citrato, en el cual el pH es el más alto, no hay extracción. Por otra parte, en todos los casos se registra una disminución con respecto al tanto por ciento de cobre extraído cuando no se adiciona complejante, que está directamente relacionada con el pK global de inestabilidad de los complejos del Cu(II) con las especies estudiadas. Como es lógico, la influencia de cloruros, bromuros y fluoruros es mínima debido a las bajas estabilidades de sus complejos, a pesar de ser la concentración de haluro bastante mayor que la de acetatos.

Ante éstos resultados era deseable estudiar únicamente la influencia de la concentración de los complejantes orgánicos. para ello, se trabajó en las condiciones ya reseñadas disminuyendo la concentración de la especie formadora de complejos hasta un valor de 10^{-3} M, es decir relación complejante/cobre 1:1.

Cuando se adicionan citratos, el tanto por ciento de cobre extraído es nulo en todos los casos, lo que indudablemente se debe a la gran estabilidad de la especie compleja aniónica Cu(II)-citrato. En la tabla IV-10 se recogen los resultados obtenidos al adicionar tartratos y oxalatos.

En el caso de los oxalatos los porcentajes de extracción obtenidos son bajos, incluso para concentraciones pequeñas de los mismos, hecho atribuible a que en todos los casos las especies complejas que forman con el cobre -neutras o aniónicas- son pre

dominantes sobre la cantidad de Cu(II) que se encuentra libre o ligada a un acetato, forma en la que también sería fácil la extracción como consecuencia de los pK_1 de los complejos, a pesar de que en las condiciones de trabajo las concentraciones de oxalatos son inferiores a la de acetato.

Tabla IV-10. Influencia en la extracción de oxalatos y tartratos a varias concentraciones.

Concentración de complejante	pH final	%Extracción	
		$C_4O_6H_4^{2-}$	$C_2O_4^{2-}$
10^{-2}	5,7	69,5	0
$8 \cdot 10^{-3}$	5,6	72,4	0
$6 \cdot 10^{-3}$	5,6	79,3	0
$4 \cdot 10^{-3}$	5,6	84,5	0
$2 \cdot 10^{-3}$	5,6	88,3	10,3
10^{-3}	5,6	91,4	37,9

Cuando se trabaja con tartratos la situación es bastante diferente ya que, como se muestra en el diagrama de la figura IV-13, en las concentraciones de acetato y tartrato ensayadas se está en una zona en que se pasa de la predominancia de la especie aniónica con tartratos a la especie catiónica con acetatos.

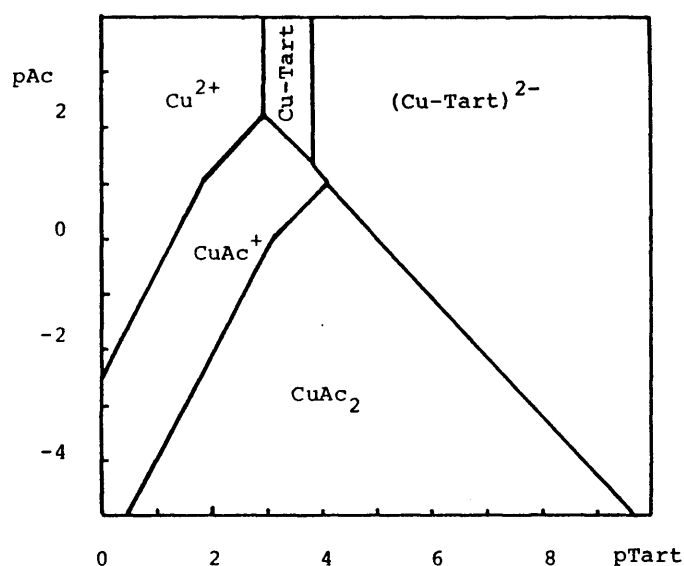


Figura IV-13. Diagrama de áreas de predominancia de especies para el Cu(II) en presencia de acetatos y tartratos en función del pAc y pTart .

Si se representa la concentración de acetatos frente al porcentaje de cobre extraído (fig.IV-14) se observa que en la mencionada zona existe una proporcionalidad directa entre ambas. Sin embargo, habría un descenso muy marcado en la extracción para valores de la concentración de tartratos inferiores a $10^{-1,5}\text{M}$, (23,3% de extracción a $\text{pH} = 6,4$), lo que es justificable por la predominancia creciente de la citada especie aniónica.

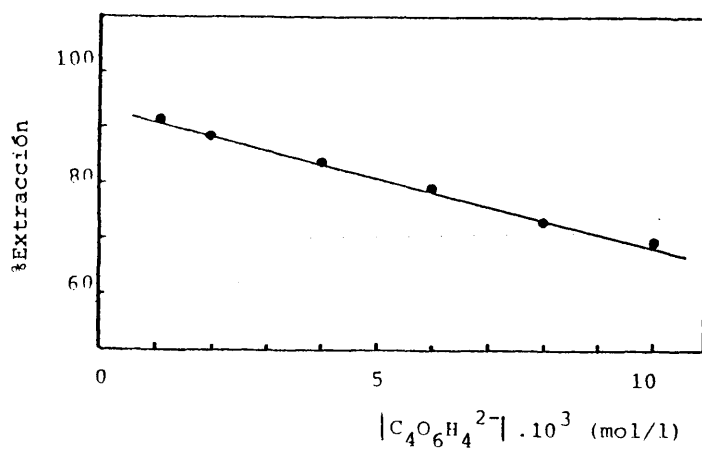


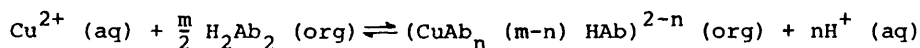
Figura IV-14. Representación del porcentaje de Cu(II) extraído frente a la concentración de tartratos.

IV.3 Establecimiento de la reacción de extracción.

IV.3.1 Deducción de la estequiometría de la especie extraída.

El equilibrio químico que se ha venido considerando como responsable de la extracción de cationes metálicos con ácidos carboxílicos, responde a una fórmula general simplificada. A la hora de establecer la reacción de extracción en el caso que nos ocupa, es preciso tener en cuenta que el ácido abiético disuelto en especies de pequeña constante dieléctrica se en-

cuentra dimerizado, como ya se comprobó mediante su espectro IR. Por otra parte, de la bibliografía puede deducirse que es habitual la asociación de moléculas neutras del ácido en la especie extraída en la fase orgánica, por lo que es obligado el introducir las en su fórmula. Así pues, se propone el siguiente equilibrio:



El coeficiente de distribución del ión metálico entre las dos fases será:

$$K_d = \frac{[\text{Cu}]_{\text{org}}}{[\text{Cu}]_{\text{aq}}} = \frac{[(\text{CuAb}_n (\text{m-n}) \text{HAb})^{2-n}]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}}$$

y la constante del equilibrio de extracción

$$K = \frac{[(\text{CuAb}_n (\text{m-n}) \text{HAb})^{2-n}]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^n}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{Ab}_2]_{\text{org}}^{m/2}}$$

Por tanto; $\log K_d = \log K + \frac{m}{2} \log [\text{H}_2\text{Ab}_2]_{\text{org}} + n \text{ pH} \quad (\text{a})$

De acuerdo con la expresión (a), manteniendo constante la concentración del ácido en la fase orgánica, el logaritmo decimal del coeficiente de distribución debe ser función lineal del pH, ya que se ajusta a la ecuación de una recta de pendiente "n", parámetro que coincide con el número de aniones abietato unidos al cobre en la especie formada.

Para determinar "n" se efectuaron cuatro series de experimentos en los que se trabajó con concentraciones de abiético 0,1 , 0,15 , 0,2 y 0,3M en condiciones que pueden considerarse inalteradas aún en el caso de máxima extracción, ya que la concentración de cobre fué 10^{-3} M y se empleó una relación fase acuosa/fase orgánica = 1.

Se adicionaron distintas cantidades de NaOH para conseguir el pH final adecuado, evitándose la utilización de tampones a fin de eliminar el complejamiento del cobre. Asimismo, y a pesar de su escasa influencia, se mantuvo constante la fuerza iónica de la fase acuosa al incorporar nitrato sódico de manera que su concentración en cada muestra fuese 0,1M. En la tabla IV-11 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla IV-11. Ensayos para la determinación de la estequiometría de la especie extraída.

[HAB] org (mol/l)							
0,1		0,15		0,2		0,3	
pH	mg/l Cu final aq.	pH	mg/l Cu final aq.	pH	mg/l Cu final aq.	pH	mg/l Cu final aq.
4,1	50	3,7	52	3,6	52	3,3	52
4,2	46	3,8	48	3,7	44	3,4	50
4,3	36	3,9	44	3,8	38	3,5	40
4,5	24	4,1	29	3,9	32	3,6	35
4,6	19	4,2	23	4,0	26	3,7	31
4,7	13	4,3	16	4,1	16	3,8	22

A partir de estos datos se calcularon los coeficientes de distribución en cada caso y, al representar el logaritmo de los mismos frente al pH (fig. IV-15), se obtuvieron rectas paralelas de pendiente prácticamente igual a 2, lo que permite afirmar que se extrae una especie neutra, ya que cada ión cobre se une a dos aniones abietato.

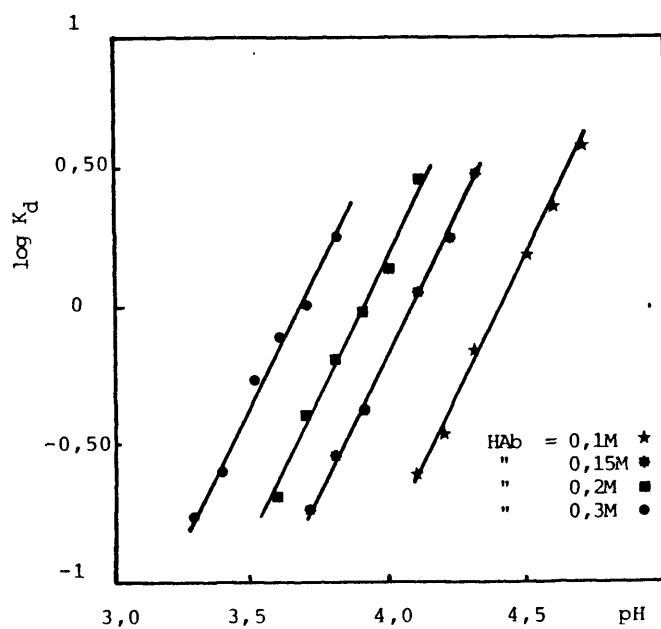


Figura IV-15. Representación del $\log K_D$ frente al pH a varias concentraciones de ácido abiético.

Para determinar "n" puede seguirse un procedimiento similar. En efecto, cuando el porcentaje de cobre extraído sea del 50%, el coeficiente de distribución valdrá la unidad y su logaritmo será igual a cero. Según (a) se cumplirá entonces que:

$$pH_{50} = -\frac{1}{n} \log K - \frac{m}{2n} \log |H_2Ab_2|_{org} \quad (b)$$

Los valores del pH_{50} pueden obtenerse a partir de la gráfica anterior y su representación frente al logaritmo de la concentración del dímero del ácido abiético conduce a una línea recta (fig. IV-16) cuya pendiente es 1,45, es decir aproximadamente 1,5, por lo que $m/2n = 1,5$ y $m = 6$.

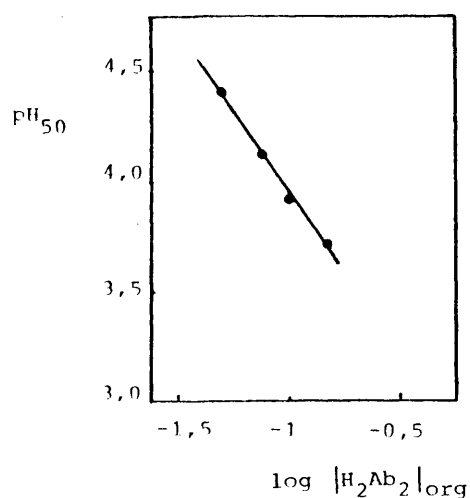
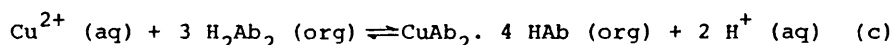


Figura IV-16. Representación del pH_{50} frente al $\log |H_2Ab_2|_{org}$.

El número de moléculas neutras de ácido abiético que forman parte de la especie extraída, es decir "m-n", será entonces 4, por lo que la ecuación que representa el equilibrio en las condiciones en que se ha trabajado es:



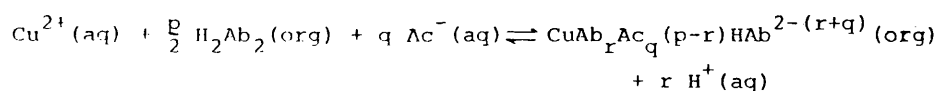
En cuanto a la constante del mismo, no se ha determinado gráficamente ya que habría de hacerse por extrapolación y será, por tanto, más fiable el valor calculado a partir de los datos de que se dispone. Los valores obtenidos para cada una de las concentraciones de ácido abiético ensayadas no son coincidentes, pero todos son próximos a su valor medio, que es $1,4 \cdot 10^{-6}$. Sin descartar el que las ligeras desviaciones observadas puedan tener carácter experimental, el hecho de que sean sistemáticas ($0,5 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-6}$; $1,6 \cdot 10^{-6}$; $2,0 \cdot 10^{-6}$) para $|\text{HAb}|_{\text{org}} = 0,1$; $0,15$; $0,2$ y $0,3\text{M}$, respectivamente) hace pensar en la posible aparición de mínimas cantidades de otras especies cuya proporción variaría con la concentración del ácido.

Como con anterioridad se ha trabajado en presencia de acetatos, especies que son capaces de complejar al cobre y que en ocasiones forman parte de la especie extraída (73), se estimó necesario comprobar si ocurría de igual modo en nuestro caso. Para ello se realizaron los ensayos necesarios para completar la tabla siguiente:

Tabla IV-12. Extracción del cobre en presencia de diversas concentraciones de acetatos.

Concentración de acetatos					
0,05M		0,5M		1,0M	
pH	mg/l Cu ²⁺ final	pH	mg/l Cu ²⁺ final	pH	mg/l Cu ²⁺ final
4,7	48	4,9	49	5,5	45
4,8	35	5,3	23	5,6	40
5,0	30	5,4	19	5,7	34
5,1	19	5,5	14	5,9	20
5,3	7,3	5,6	8,9	6,1	9,8
5,4	5,9	5,7	5,5	-	-

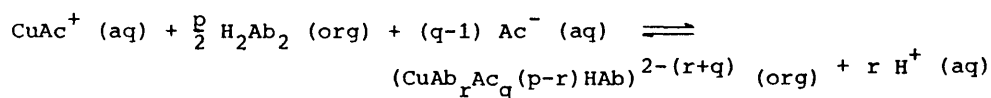
Los equilibrios teóricos que pueden plantearse en función de la concentración del sistema tamponante son:
para 0,05M, como la especie predominante es Cu²⁺:



cuya constante de equilibrio será:

$$K_l = \frac{[\text{CuAb}_r\text{Ac}_q(\text{p-r})\text{HAb}^{2-(r+q)}]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{Ab}_2]_{\text{org}}^{p/2} [\text{Ac}^-]_{\text{aq}}^q}$$

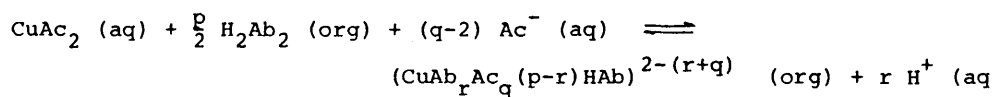
Para 0,5M, como la especie predominante es CuAc^+ :



cuya constante será:

$$K_2 = \frac{[(\text{CuAb}_r\text{Ac}_q(\text{p-r})\text{HAb})^{2-(r+q)}]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^r}{[\text{CuAc}^+]_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{Ab}_2]_{\text{org}}^{p/2} [\text{Ac}^-]_{\text{aq}}^{q-1}}$$

Para 0,1M, como la especie predominante es CuAc_2 :



cuya constante será:

$$K_3 = \frac{[(\text{CuAb}_r\text{Ac}_q(\text{p-r})\text{HAb})^{2-(r+q)}]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^r}{[\text{CuAc}_2]_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{Ab}_2]_{\text{org}}^{p/2} [\text{Ac}^-]_{\text{aq}}^{q-2}}$$

Si se sustituye en las expresiones de la constante el coeficiente de distribución y se despeja éste, quedan las expresiones:

$$\log K_{d1} = \log K_1 + r/2 \log [\text{H}_2\text{Ab}_2]_{\text{org}} + q \log [\text{Ac}^-]_{\text{aq}} + r \text{ pH}$$

$$\log K_{d2} = \log K_2 + r/2 \log [\text{H}_2\text{Ab}_2]_{\text{org}} + (q-1) \log [\text{Ac}^-]_{\text{aq}} + r \text{ pH}$$

$$\log K_{d3} = \log K_3 + r/2 \log [\text{H}_2\text{Ab}_2]_{\text{org}} + (q-2) \log [\text{Ac}^-]_{\text{aq}} + r \text{ pH}$$

supuesto que la especie extraída debe de ser neutra el valor de "n" no debe de coincidir con el de "r", excepto en el caso de que los acetatos no formen parte de la especie extraída.

La determinación de "r" se aborda de igual modo que la de "n", representando el logaritmo del coeficiente de distribución frente al pH y suponiendo que el resto de los términos permanecen constantes (fig. IV-17).

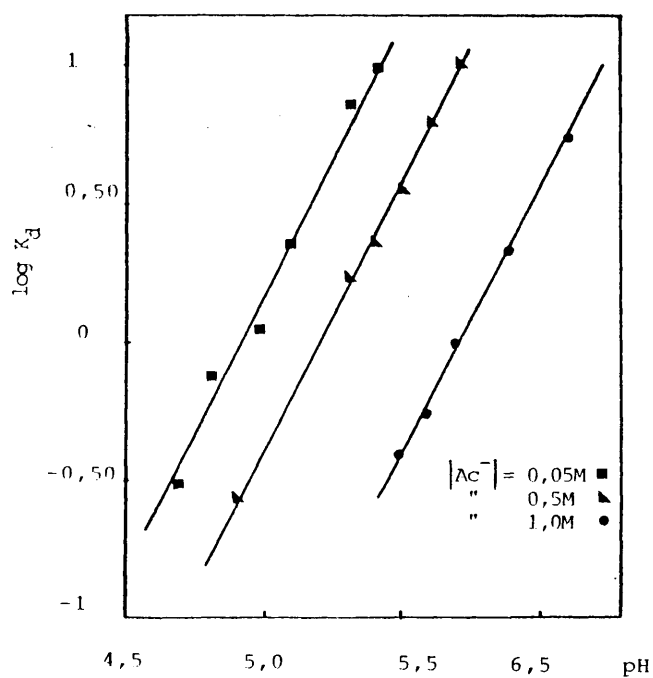


Figura IV-17. Representación para la determinación de la estequiometría en presencia de acetatos.

La pendiente resultante, que se corresponde con "r", es prácticamente 2 para las tres concentraciones de tampón estudiadas, es decir igual a "n", por lo que puede decirse que los acetatos no forman parte de la especie extraída, Así pues, el equilibrio de extracción quedaría formulado en todos los casos como (c).

IV.3.2 Propiedades espectroscópicas de la fase orgánica.

Con objeto de comprobar si la presencia del cobre en la fase orgánica condiciona el comportamiento de la misma con respecto a sus propiedades ópticas, se realizaron los espectros UV-visible e IR en presencia y ausencia de acetatos.

La disolución de ácido abiético en tolueno o cloroformo es de color amarillo pálido y, como se vió en el capítulo III, sólo absorbe luz UV. Al realizarse la extracción toma un color que varía, en función de las concentraciones del cobre y del extractante, desde un tono azulado hasta el verde oscuro, por lo que a pesar de no tener la disolución acuosa de cobre un máximo en la zona visible, se pensó que la nueva especie podía presentarlo. En efecto, al registrar el espectro visible entre 800 y 400 nm aparece una banda débil y muy ancha, con un máximo a 684 nm, tanto si la extracción se realiza en presencia de acetatos o de hidróxido sódico, y asimismo, con independencia de que se emplee cloroformo o tolueno, en las condiciones habituales (fig. IV-18).

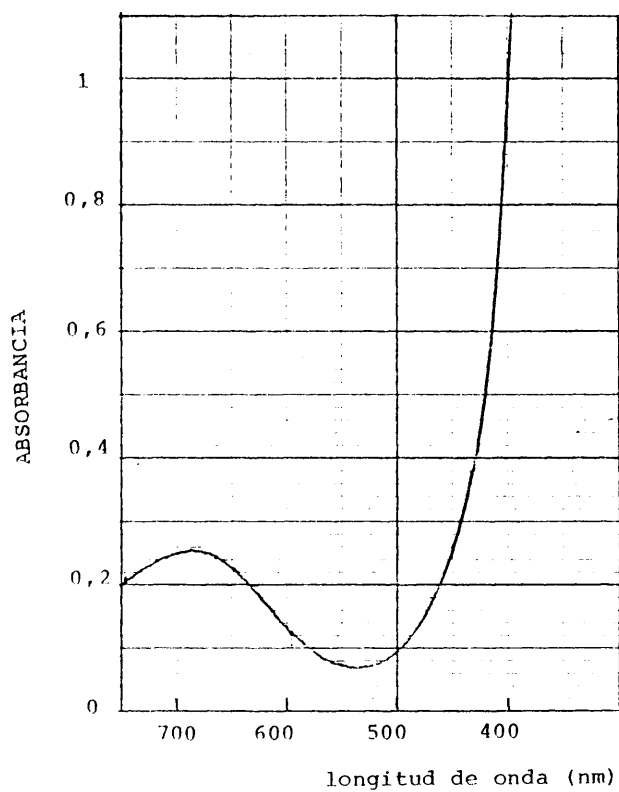


Figura IV-18. Espectro visible de la fase orgánica después de la extracción.

El máximo no se deslaza al modificarse las concentraciones relativas de cobre y abiético y la absorbancia crece al aumentar la concentración del cobre pero, dadas las características de la banda, no es aconsejable su empleo para la determinación cuantitativa del cobre en la fase orgánica.

Con respecto al espectro UV (fig. IV-19) la banda que aparece es mucho más intensa y el máximo está bien definido registrándose a 286 nm, si se emplea tolueno y a 246 nm cuando se emplea cloroformo, es decir coincidentes con los máximos observados para las respectivas disoluciones de ácido abiético, si bien la absorbancia aumenta considerablemente. De ello puede

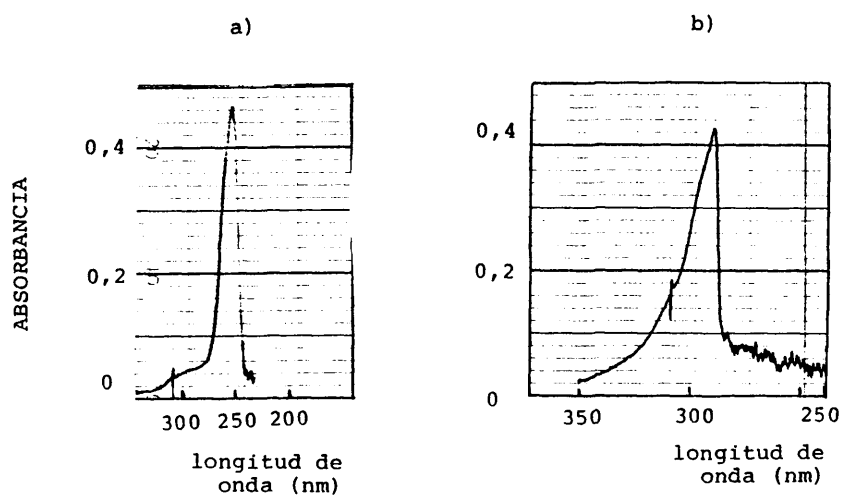


Figura IV-19. Espectro UV de la fase orgánica después de la extracción del cobre; a) con cloroformo. b) con tolueno.

deducirse que al existir un único máximo en presencia o no de acetatos, las especies extraídas en ambos casos deben ser idénticas, lo que viene reforzado por el hecho de que las absorban-
cias sean iguales para la misma concentración de cobre en fase orgánica, extraído con o sin acetatos.

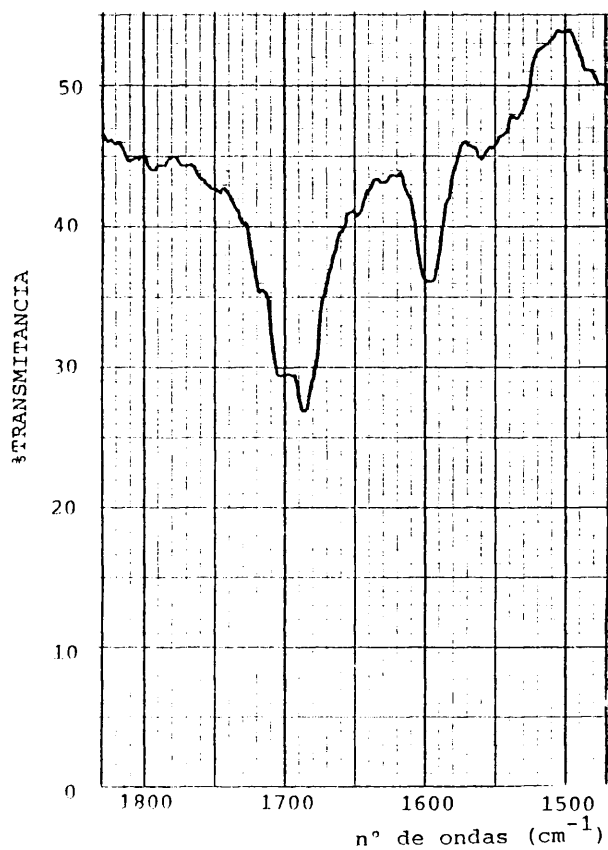


Figura IV-20. Espectro IR de la fase orgánica después de la extracción del cobre.

Los espectros IR en cloroformo presentan la única diferencia importante con respecto al del abiético de la aparición de una banda a 1595 cm^{-1} (fig. IV-20). Esto concuerda plenamente con lo descrito en la bibliografía para los resinatos de aluminio, en cuyo caso se registran las bandas características del ácido a los mismos números de onda y una nueva banda a 1585 cm^{-1} (23). El espectro IR de la fase orgánica después de extraer el cobre con acetatos es totalmente coincidente, lo que corrobora la ausencia de acetatos en la especie extraída.

IV.4 Extracción con colofonia.

Una vez finalizado el estudio analítico de la extracción con ácido abiético, se comenzó a utilizar la colofonia como extractante. Puesto que se pretende extrapolar los resultados a posibles aplicaciones industriales, se hizo necesario cambiar algunas condiciones operativas.

Aunque los mejores resultados se habían conseguido empleando el tampón ácido acético-acetato sódico, es obvio que con los nuevos planteamientos había que renunciar a mantener el pH de la fase acuosa constante y utilizar un álcali más asequible. Por otra parte, la concentración del cobre debería ser mayor en las disoluciones de partida para que el proceso resultase práctico.

En los primeros ensayos realizados se tomaron 5 ml de disoluciones acuosas de sulfato de cobre de diferentes concentraciones, adicionando a cada una de ellas 5 ml de NaOH 0,01N y se extrajeron con 10 ml de disolución de colofonia en tolueno 0,1N (tabla IV-13).

Tabla IV-13. Extracción con colofonia a distintas concentraciones iniciales de cobre.

g/l iniciales de cobre	g/l de cobre extraídos	pH final	%Extracción
0,5	0,12	4,1	24,0
1,0	0,19	4,0	19,0
2,0	0,20	3,9	10,0
3,0	0,25	3,8	8,3
4,0	0,25	3,8	6,3
5,0	0,25	3,8	5,0

Como puede apreciarse, el tanto por ciento de extracción disminuye al aumentar la concentración inicial del cobre. Sin embargo es interesante observar que, tanto el pH final como la cantidad total de cobre extraída permanecen constantes a partir de una concentración de Cu(II) de 3,0 g/l.

Si se pretende partir de disoluciones de la mayor concentración posible y obtener los mejores rendimientos, es obvio que de los valores ensayados el más favorable será el de la concentración indicada, por lo que se eligió la misma para el resto de los ensayos. Sin embargo, al ser tan bajo el porcentaje de extracción alcanzado era preciso desplazar el equilibrio hacia los productos. Para ello, y puesto que se pretende que el reactivo sea reciclable, se estimó que el mejor sistema sería forzar la concentración de colofonia en la fase orgánica, por lo que se aumentó ésta a 1,0N.

Se trabajó, pues, en las condiciones indicadas adicionando cantidades variables de hidróxido sódico con el fin de extraer la totalidad del cobre si eso fuese posible, con la menor cantidad de álcali. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla IV-14.

Puede observarse que la extracción total se consigue a partir de un pH final de 5,0 y que incluso llegando a un pH = 6,4 se mantiene el 100% de extracción. El resto de los resultados se corresponden con los de cualquier curva normal de extracción. Si se representan los tantos por ciento de extracción frente a la concentración de hidróxido sódico en la disolución cúprica inicial se obtiene una línea prácticamente recta en toda su extensión excepto en el tramo final a partir de $[\text{NaOH}] = 10^{-1} \text{N}$, o

Tabla IV-14. Variación de la extracción con la cantidad de hidróxido sódico añadida empleando colofonia.

[NaOH] (eq/l)	pH final	g/l de Cu final en fase acuosa	%Extracción
0	2,5	3,10	0
$1,25 \cdot 10^{-2}$	3,2	2,62	15,5
$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,3	2,24	27,7
$3,75 \cdot 10^{-2}$	3,4	1,88	39,4
$5,0 \cdot 10^{-2}$	3,5	1,50	51,6
$6,25 \cdot 10^{-2}$	3,7	1,06	65,8
$7,5 \cdot 10^{-2}$	3,8	0,70	77,4
$8,75 \cdot 10^{-2}$	4,0	0,30	90,3
10^{-1}	4,7	0,06	98,1
$1,05 \cdot 10^{-1}$	5,0	0	100
$1,12 \cdot 10^{-1}$	5,7	0	100
$1,25 \cdot 10^{-1}$	6,4	0	100

sea una relación molar NaOH/Cu(II) inicial = 2/1 (fig.IV-21).

La cantidad de cobre extraída se corresponde prácticamente con la cantidad de sosa añadida en todo el intervalo, lo que significa un consumo elevado de álcali para que los resultados puedan ser satisfactorios. Por todo ello se sustituyó el hidróxido sódico por el óxido de calcio, debido a su menor costo.

El trabajo con óxido de calcio como álcali presenta el inconveniente de su escasa solubilidad, si bien hay que tener en cuenta que se liberan protones durante la extracción, lo que la elevaría, y que puesto que se utilizan disoluciones de sulfato de cobre, la precipitación del sulfato de calcio contribuiría

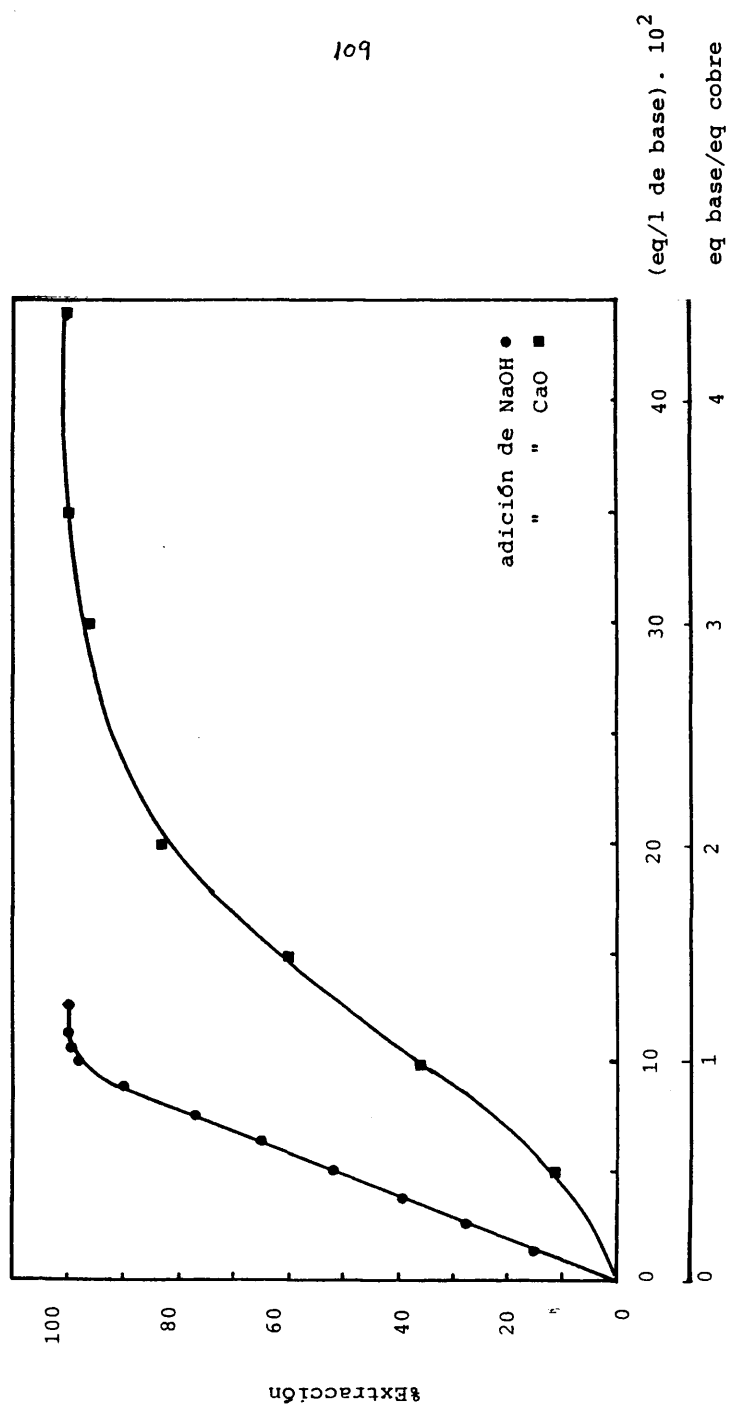


Figura IV-21. Variación de la concentración con los equivalentes de álcali añadidos empleando colofonia.

también a la liberación de los equivalentes de base. Se procedió, pues, adicionando a disoluciones de cobre de la misma concentración que en la serie anterior, cantidades variables de cal sólida. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla IV-15.

Tabla IV-15. Variación de la extracción con la cantidad de cal añadida.

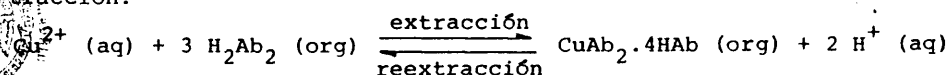
eq/l de CaO añadidos	pH final	g/l de Cu final aq.	%Extracción
$5,3 \cdot 10^{-2}$	3,2	2,75	10,9
$1,0 \cdot 10^{-1}$	3,4	1,99	35,9
$1,5 \cdot 10^{-1}$	3,5	1,26	59,2
$2,0 \cdot 10^{-1}$	3,8	0,51	83,5
$2,7 \cdot 10^{-1}$	3,9	0,39	87,3
$3,0 \cdot 10^{-1}$	4,4	0,13	95,9
$3,5 \cdot 10^{-1}$	4,7	$6 \cdot 10^{-3}$	99,8
$4,4 \cdot 10^{-1}$	5,3	0	100

Como puede observarse también en este caso se alcanza el 100% de extracción añadiendo suficiente cantidad de base para alcanzar el mismo pH al cual se conseguía con NaOH. Las curvas de extracción con ambos reactivos son totalmente coincidentes. Sin embargo, los rendimientos obtenidos con respecto a los equivalentes de base añadidos son muy diferentes en ambos casos,

tal como se aprecia en la figura IV-21. En efecto, mientras que con hidróxido sódico la extracción total se conseguía cuando la disolución de partida era $1,05 \cdot 10^{-1} N$ en álcali, cuando se añade cal se necesita alcanzar concentraciones en base cuatro veces superiores. Estos hechos están relacionados sin duda con la solubilidad del óxido de calcio, ya que a los pH más bajos (solubilidad mayor) las diferencias de comportamiento apreciadas son pequeñas y, al aumentar el pH, se incrementan. No obstante, el consumo de óxido de calcio es demasiado grande para que pueda justificarse únicamente en función de lo indicado, por lo que parece posible que se forme abietato cálcico poco soluble que precipitaría juntamente con el sulfato. En todo caso y, a efectos prácticos, puede observarse que para incrementar el rendimiento de extracción en un 0,2% se precisa emplear una cantidad de álcali 4,4 veces la estequiométrica, mientras que, si se reduce el rendimiento a un 99,8%, que desde cualquier punto de vista sería perfectamente aceptable, la cantidad empleada sería solamente 3,5 veces la estequiométrica. Incluso si se acepta como válido un rendimiento del 96%, el álcali a añadir se reduciría sólo a tres veces el estequiométrico.

IV.5 Reextracción del cobre.

De acuerdo con la ecuación que rige el proceso de extracción:



un aumento de la concentración de hidrogeniones en la fase acuosa desplazará el equilibrio hacia la recuperación de los productos iniciales. De aquí, que la reextracción se haga por contacto de la fase orgánica cargada con disoluciones de ácido sulfúrico.

Para comprobar si el comportamiento era el previsible, se realizaron una serie de ensayos en los que la disolución orgánica de partida se preparó extrayendo una disolución acuosa $10^{-3}M$ en Cu(II), con otra de ácido abiético 0,1M en tolueno. La concentración de Cu(II) en la fase orgánica, previamente secada con sulfato sódico anhidro, resultó ser 55 mg/l.

Se tomaron alícuotas de 10 ml de la disolución orgánica y se agitaron durante quince minutos con volúmenes iguales de disoluciones de ácido sulfúrico de distintas concentraciones y se analizó el cobre reextraído en las disoluciones sulfúricas. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla IV-16.

Tabla IV-16. Reextracción del cobre extraído con ácido abiético.

$[H_2SO_4]$ (mol/l)	pH final	%Reextracción
$5 \cdot 10^{-5}$	4,5	11,8
$1 \cdot 10^{-4}$	4,4	20,4
$3 \cdot 10^{-4}$	4,2	42,6
$5 \cdot 10^{-4}$	4,1	59,3
$7 \cdot 10^{-4}$	4,0	85,2
$9 \cdot 10^{-4}$	3,7	100
10^{-3}	3,4	100

Como era de esperar, la reextracción aumenta con la concentración del sulfúrico en la disolución acuosa y su variación es inversa a la del pH final obtenido. Cabe destacar que el rendimiento de la reextracción se corresponde con la cantidad de ácido añadida y así, el 100% se obtiene cuando el número de moles de ácido sulfúrico añadidos es igual al número de moles de cobre presentes en la fase orgánica.

La representación del tanto por ciento de cobre reextraído frente al pH final de la fase acuosa proporciona una curva similar a la de extracción, aunque como es lógico, en sentido inverso, con arreglo al pH (fig. IV-22).

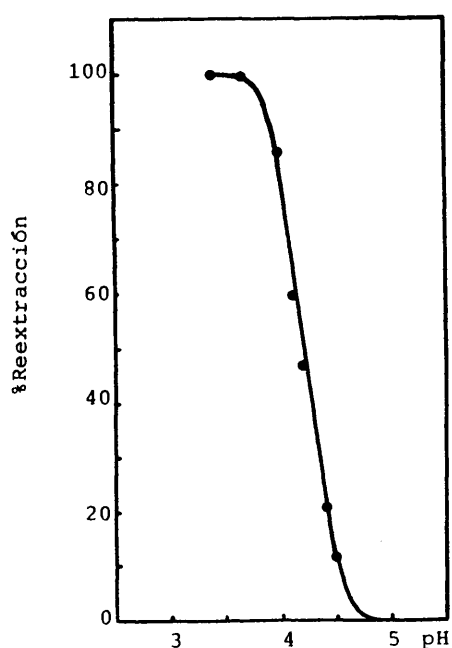


Figura IV-22. Curva de reextracción del cobre.

Los resultados obtenidos pueden considerarse satisfactorios ya que no se necesita exceso de ácido para conseguir la reextracción total de Cu(II) y, además, es posible la reutilización del reactivo orgánico en sucesivos procesos.

De forma análoga se procede cuando el extractante utilizado es la colofonia, modificando convenientemente las concentraciones de ácido sulfúrico, ya que en esta ocasión la concentración de colofonia es 1,0N y la del cobre 0,05M, como ya se indicó en los apartados correspondientes. También se utilizó sosa como álcali y se extrajo el 100% de cobre. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla IV-17.

Tabla IV-17. Reextracción del cobre extraído con colofonia.

$[H_2SO_4]$ (mol/l)	pH final	%Reextracción
$5 \cdot 10^{-3}$	3,7	11,3
$1,5 \cdot 10^{-2}$	3,5	31,9
$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,4	52,8
$3,0 \cdot 10^{-2}$	3,3	63,1
$3,5 \cdot 10^{-2}$	3,2	73,8
$4,0 \cdot 10^{-2}$	3,1	82,5
$4,5 \cdot 10^{-2}$	3,0	91,9
$5,0 \cdot 10^{-2}$	2,8	100

Como puede observarse, también en este caso se consigue la reextracción para una relación molar $H_2SO_4/Cu(II)$ 1:1 y la representación de los datos de la tabla conduciría a una curva del mismo hábito que la de la figura IV-22. Sin embargo, el pH final resultante es inferior al obtenido cuando se trabajaba con fase orgánica que contenía ácido abiético, lo cual se debe a que la concentración de ácido que pueda quedar en la disolución es muy superior, aunque los tantos por ciento extraídos sean análogos.

Aunque estos resultados pueden considerarse satisfactorios al objeto de conseguir condiciones más favorables para la recuperación del metal, se efectuó la reextracción con una relación fase orgánica/ fase acuosa = 10:1, teniendo ésta una concentración molar de H_2SO_4 diez veces mayor que la de cobre en la fase orgánica, de manera que globalmente la relación $H_2SO_4/Cu(II)$ es igual a uno. En estas condiciones se consiguió también un 100% de reextracción de manera que la disolución final fué de 31 g/l, lo que puede considerarse válido desde cualquier punto de vista para los fines tecnológicos perseguidos.

V. ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL Zn (II)

V.1 Ensayos previos.

El comportamiento del Zn(II) difiere en muchos aspectos del manifestado por el Cu(II), ya que su configuración electrónica muestra el subnivel "3d" completo. Así, ocurre que, en general los complejos del cobre con los ácidos orgánicos son de mayor estabilidad. En la bibliografía puede encontrarse, también, que en las series de extractibilidad de los iones metálicos con ácidos carboxílicos (63)(64) el cobre se halla en una situación preferente. Por todo ello, se estimó necesario realizar unos ensayos que permitieran comparar el comportamiento del zinc en la extracción con ácido abiético respecto del cobre, eligiendo unas condiciones en las que este último se extrajera con buen rendimiento. La concentración del nitrato de zinc fue, al igual que para el cobre, 10^{-3} M. Como base se añadió disolución reguladora ácido acético-acetato sódico 0,05M con el fin de que las especies predominantes en la fase acuosa fuesen catiónicas (fig. V-1). La fase orgánica estaba constituida por una disolución de ácido abiético en tolueno 0,5M.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la extracción del zinc no se inicia hasta pH = 5,0 mientras que, como se recordará, la del cobre comenzaba a pH = 3,5. A pH = 5,2 la extracción del zinc es de sólo un 7,5% mientras que la del cobre era de un 97%.

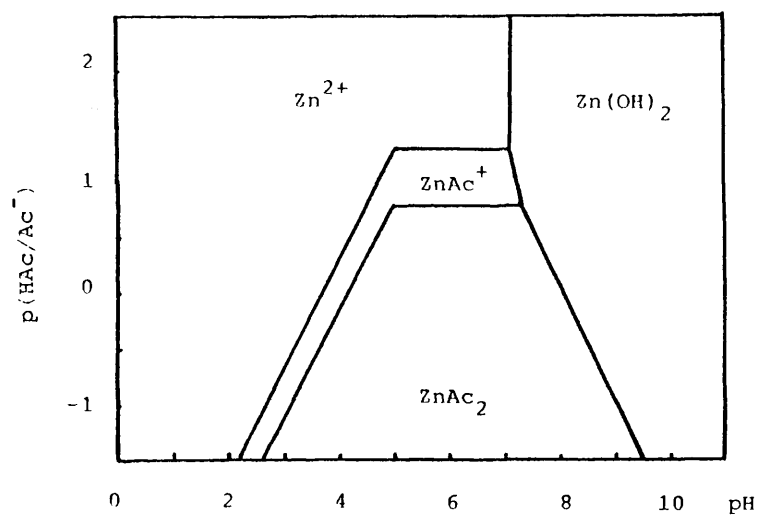


Figura V.1. Diagrama de áreas de predominancia de especies en función del pH y del $p\text{HAc}/\text{Ac}^-$ para el $\text{Zn}(\text{II}) 10^{-3}\text{M}$.

Teniendo en cuenta que los complejos que forma el cobre con los acetatos son más estables y que, asimismo, las especies hidroxiladas aparecen a pH muy inferior, la diferencia de comportamiento observada no puede atribuirse más que a la menor estabilidad o solubilidad en la fase orgánica del compuesto formado por el ácido abiético con el zinc.

V.2 Estudio de las variables operativas que influyen sobre la extracción del Zn(II) con ácido abiético.

V.2.1 Influencia del pH.

Al comprobar en el apartado anterior que la extracción del zinc tendría que realizarse a pH muy superiores a los de tamponamiento efectivo del sistema acético-acetato, y con objeto de no introducir nuevas variables utilizando otro tampón, se realizó el estudio por adición de álcali ya que el pH teórico de precipitación del hidróxido de zinc a la concentración de trabajo es de 7,1, lo que permite comenzar la extracción a valores de pH relativamente altos. Se inició el estudio con una serie de ensayos en los que las condiciones de trabajo fueron las mismas que las habitualmente utilizadas para el cobre, adicionando hidróxido sódico en diferentes cantidades (tabla V-1).

Los resultados de esta serie de experimentos indican que incluso a pH superior a 7 sólo se consiguen valores de extracción próximos al 90%. La posibilidad de trabajar a pH superiores viene limitada tanto por la posible precipitación del hidróxido de zinc como por el paso del ácido abiético a la fase acuosa en forma de sal sódica soluble.

Tabla V-1. Extracción del zinc mediante el ácido abiético 0,1M.

NaOH (mol/l)	pH final	%Extracción
$2,5 \cdot 10^{-3}$	4,5	4,2
$4,0 \cdot 10^{-3}$	5,0	9,4
$5,0 \cdot 10^{-3}$	5,1	13,6
$7,5 \cdot 10^{-3}$	5,4	22,7
$9,0 \cdot 10^{-3}$	5,7	43,9
10^{-2}	5,9	56,1
$1,1 \cdot 10^{-2}$	6,1	60,6
$1,2 \cdot 10^{-2}$	6,4	76,7
$1,5 \cdot 10^{-2}$	6,7	86,3
$1,8 \cdot 10^{-2}$	7,0	90,9
$2,0 \cdot 10^{-2}$	7,3	91,1

Al igual que en el caso del cobre, se realizó otra serie de ensayos en las mismas condiciones, sustituyendo el hidróxido sódico por amoníaco, ya que éste podía presentar la ventaja de retardar la precipitación de hidróxido de zinc por formación de complejos amoniacales que, al ser catiónicos, no deben de dificultar demasiado la extracción e incluso pueden facilitarla (tabla V-2). Los resultados obtenidos confirman esta última suposición, ya que, para pH = 6,9 se extrae la totalidad del zinc.

Tabla V-2. Extracción del zinc por adición de amoniaco.

$[\text{NH}_3]$ añadida (mol/l)	pH final	%Extracción
$2,5 \cdot 10^{-3}$	4,7	2,6
$5,0 \cdot 10^{-3}$	5,3	28,2
$7,5 \cdot 10^{-3}$	5,6	38,5
10^{-2}	6,0	66,7
$1,3 \cdot 10^{-2}$	6,1	91,3
$1,5 \cdot 10^{-2}$	6,5	96,9
$1,8 \cdot 10^{-1}$	6,8	98,9
$2,0 \cdot 10^{-1}$	6,9	100

A partir de los datos de las tablas V-1 y V-2 se obtienen curvas de extracción de hábitos similares y que, en principio no ofrecen ninguna particularidad. Sin embargo, la representación conjunta de ambas (fig. V-2) permite apreciar que, si bien a pH bajos la extracción es ligeramente más favorable utilizando NaOH, para valores de pH superiores a 5,3 el orden se invierte y las diferencias se hacen mayores al ir aumentando el pH. Esto puede ser explicable por la aparición de especies complejas amoniacaes en concentraciones cada vez mayores, que, al ser catiónicas facilitan la extracción, pues la concentración de NH_3 aumenta no sólo al añadir cantidades crecientes de amoniaco, sino también al obtener valores de pH final más altos.

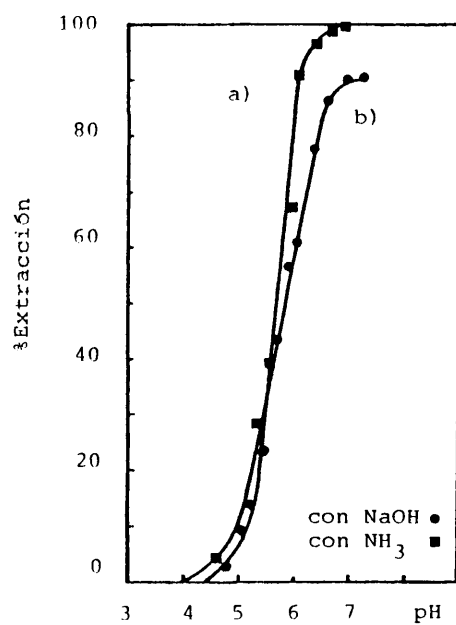


Figura V-2. Curvas de extracción del Zn(II).

Aunque no puede representarse el diagrama de áreas de predominancia pH-pNH_3 para el zinc, ya que existe una zona en la cual no se puede despreciar la concentración de ninguna de las especies frente a la de las restantes, si se puede apreciar el fenómeno en la figura V-3 y, precisamente, el intervalo de concentraciones de NH_3 añadido oscila entre $\text{pNH}_3 = 2,6$ y $1,7$.

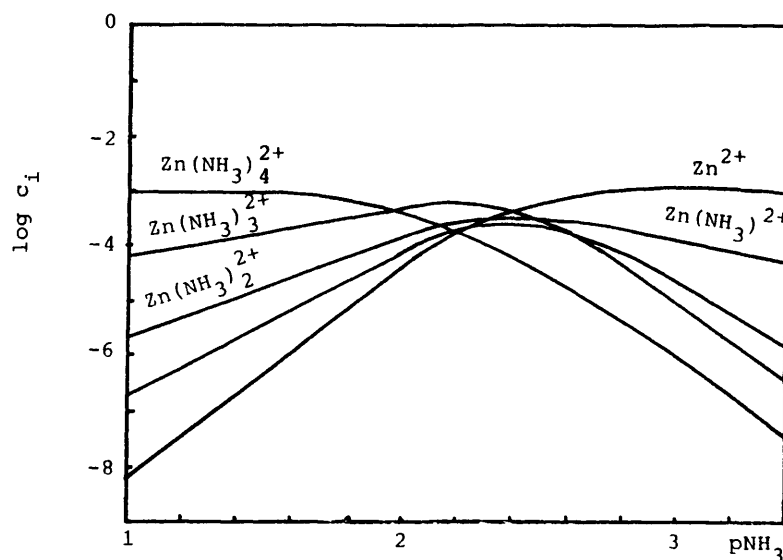


Figura V-3. Diagrama de existencia de especies amoniacales para el Zn(II) en función del pNH_3 .

V.2.2 Influencia de la concentración del ácido abiético.

Según se expuso en el apartado IV.2.3 el porcentaje de cobre extraído para un mismo pH era, lógicamente, función de la concentración del ácido abiético en la fase orgánica.

Con el fin de estudiar como influye la concentración del extractante sobre el porcentaje de extracción del Zn(II), se llevaron a cabo varias series experimentales a distintas concentraciones de abiético comprendidas en el intervalo de 0,01 a 0,1M. No se sobrepasó este valor por los fenómenos ya aludidos en V.2.1 y aún así, los datos obtenidos para pH superiores

a 7 son de dudosa fiabilidad, por lo que no se han incluido en el análisis crítico de resultados, ya que podrían conducir a conclusiones anómalas.

La concentración inicial del zinc en la fase acuosa fué, en todos los casos, $10^{-3}M$, variandose el pH mediante la adición de distintas cantidades de NaOH (Tabla V-3).

Tabla V-3. Variación del porcentaje de zinc extraído con el pH y la concentración del ácido abiético.

HAb _{org} (mol/l)					
0,01		0,03		0,05	
pH	%Extracción	pH	%Extracción	pH	%Extracción
5,8	3,0	5,3	10,0	5,4	13,6
6,2	27,2	5,5	12,2	5,7	19,7
6,4	45,4	5,8	23,3	6,0	47,0
6,5	63,6	6,0	33,3	6,2	60,6
6,6	75,7	6,2	53,1	6,5	75,8
7,2	93,7	6,5	74,7	6,7	86,7
7,4	97,0	7,1	95,0	7,0	90,0
8,0	90,9	7,5	95,7	7,2	90,6

En todas las series se han alcanzado rendimientos aceptables, que incluso a los pH más altos, sobrepasan el 95%.

Para poner de manifiesto más claramente la influencia de la concentración del ácido abiético en el tanto por ciento de extracción, se ha construido la familia de curvas de la figura V-4, en la que se fijan valores de pH comprendidos entre 5,5 y 7,0.

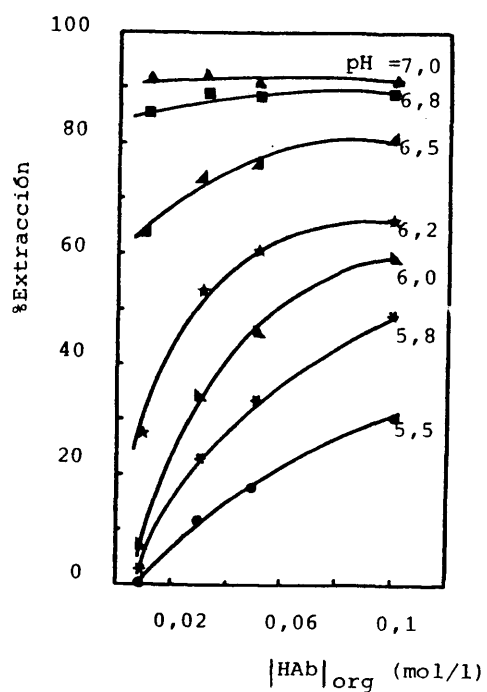


Figura V-4. Variación del porcentaje de zinc extraído con la concentración del ácido abiético a varios pH.

Como puede observarse la extracción aumenta en todos los casos con la concentración de abiético, excepto a pH = 7

en que, prácticamente, no se aprecia ya influencia de la misma. Este efecto es mucho más pronunciado a pH bajos que a pH cercanos a la neutralidad, lo cual es similar a lo observado en el caso del cobre.

V.2.3 Influencia de la concentración del zinc en la fase acuosa.

Los ensayos para poner de manifiesto la influencia en la extracción de la concentración inicial del cobre en la fase acuosa, se realizaron en las condiciones habituales, modificando dicha variable entre $1,9 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-3} M. Se llevaron a cabo cuatro series experimentales a diferentes pH, obtenidos por adición de distintas cantidades de sosa. Los resultados se recogen en la tabla V-4.

Dado el gran número de datos de que se dispone, se ha estimado conveniente para su mejor observación, representarlos en dos figuras (fig. V-5 y V-6). en la primera de ellas se aprecia que la influencia de la concentración del zinc en la fase acuosa sobre el porcentaje de extracción disminuye con el aumento de la misma, llegando a ser muy poco significativa a partir de valores de $8 \cdot 10^{-4}$ M para cualquiera de los pH estudiados. Si embargo, para las concentraciones más diluidas la influencia si depende del pH, siendo mayor cuanto más alto sea éste.

Tabla V-4. Extracción del zinc en función de la concentración del metal y del pH.

126

$[Zn^{2+}]_{inicial}$ (mol/l)	pH final							
	5,6		5,9		6,3		6,5	
	$[Zn^{2+}]_{final}$ (mol/l)	%Extracción	$[Zn^{2+}]_{final}$ (mol/l)	%Extracción	$[Zn^{2+}]_{final}$ (mol/l)	%Extracción	$[Zn^{2+}]_{final}$ (mol/l)	%Extracción
$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	25,1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	43,6	$1,0 \cdot 10^{-4}$	47,0	$7,0 \cdot 10^{-5}$	60,9
$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	26,7	$1,2 \cdot 10^{-4}$	46,7	$1,1 \cdot 10^{-4}$	53,3	$8,0 \cdot 10^{-5}$	66,5
$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	30,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$	54,2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	64,0	$8,5 \cdot 10^{-5}$	78,2
$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	30,5	$2,0 \cdot 10^{-4}$	56,7	$1,5 \cdot 10^{-4}$	66,8	$9,0 \cdot 10^{-5}$	80,9
$6,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	36,3	$2,9 \cdot 10^{-4}$	56,8	$1,8 \cdot 10^{-4}$	72,7	$1,3 \cdot 10^{-4}$	81,7
$9,6 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	36,5	$4,1 \cdot 10^{-4}$	56,5	$2,6 \cdot 10^{-4}$	73,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$	82,2

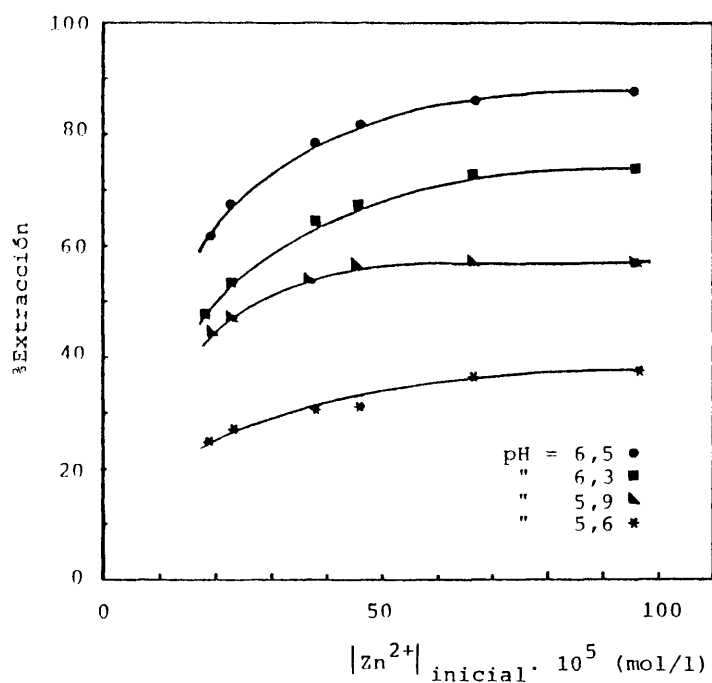


Figura V-5. Representación del tanto por ciento de zinc extraído en función de la concentración inicial del Zn(II) a varios pH.

Por otra parte, la observación de la tabla V-4 permite apreciar que las cantidades residuales de zinc en fase acuosa aumentan al hacerle la concentración inicial del metal, lo cual puede parecer una contradicción si no se tiene en cuenta que la cantidad extraída es también mayor. Sin embargo, al representar ambas concentraciones finales, en fase acuosa y en fase orgánica, como se ha hecho en la figura V-5, los resultados que se obtienen son concordantes con los correspondientes al cobre, lo que indica

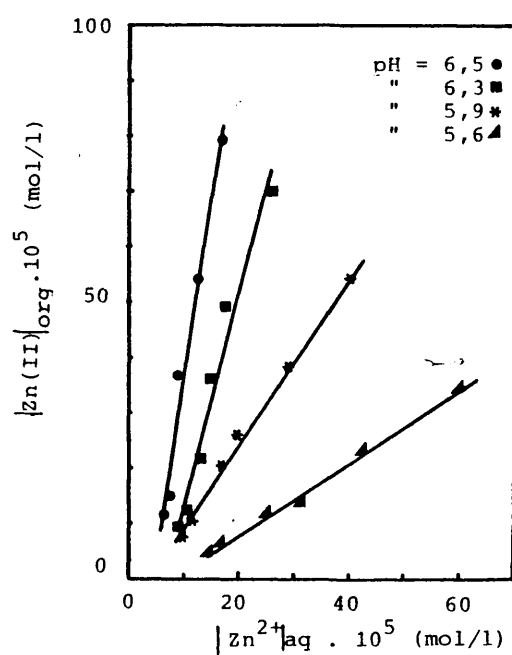


Figura V-6. Representación de la concentración del cobre en fase orgánica frente a la del cobre en fase acuosa en el equilibrio a varios pH.

que, también en este caso, existe la proporcionalidad que se deriva del equilibrio general de extracción propuesto. Como es lógico, la influencia del pH se traduce en que el coeficiente de distribución varíe y por ello se obtienen rectas de distinta pendiente.

V.2.4 Influencia de la fuerza iónica.

Dada la pequeña influencia que ejercía esta variable en la extracción de cobre, parecía previsible que tampoco afectase en demasía a la del zinc. No obstante, se realizó una serie de experimentos destinada a estudiar la posible modificación del tanto por ciento de zinc extraído al aumentar la concentración de electrolitos en la fase acuosa. Se trabajó en las condiciones habituales adicionando distintas cantidades de nitrato sódico, debido a que dicha sal no forma especies complejas con el zinc y además, porque ya se había empleado en el estudio de esta variable para el cobre. Se operó, asimismo a $\text{pH} = 5,9$, adicionándose la cantidad de sosa necesaria.

Tabla V-5. Influencia de la fuerza iónica en presencia de NaNO_3 .

$[\text{NaNO}_3]$ (mol/l)	Fuerza iónica	%Extracción
0	0,013	56,1
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,038	56,1
$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,063	56,1
10^{-1}	0,113	54,5
$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,263	54,5
$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,513	53,0

En efecto, los datos de la tabla V-5 muestran que al aumentar la fuerza iónica de la fase acuosa el tanto por ciento

de zinc extraído experimenta, al igual que ocurría con el cobre, una leve disminución que, en el caso más pronunciado es del 3,1%. Como la concentración salina de las disoluciones empleadas como fase acuosa ha sido tal que nunca se ha sobrepasado el valor de fuerza iónica de 0,113, las modificaciones en el porcentaje de extracción no deben de exceder nunca al 1,6%. Por esta causa no se consideró necesario tener en cuenta la influencia de la fuerza iónica en la discusión de los resultados obtenidos.

V.2.5 Influencia de algunos agentes complejantes del zinc.

En IV.2.6 se discutió la influencia que ejercía en la extracción del cobre la presencia de varios agentes complejantes del mismo, de naturaleza orgánica o inorgánica, que pudieran coexistir en sus disoluciones. En el caso del zinc, se estimó conveniente estudiar también su influencia aumentando el número de especies complejantes inorgánicas con cianuros y ioduros, no estudiados en el caso del cobre por que lo reducen a Cu(I), completándose la serie con tiocianatos. Con todos ellos se ha trabajado a tres concentraciones, manteniéndose el resto de las condiciones experimentales. En todos los casos se añadió la misma cantidad de sosa de forma que, en ausencia del complejante, el tanto por ciento de zinc extraído fuese suficientemente alto y, además, permitiese apreciar el aumento de la extracción, si éste llegara a producirse (tabla V-6).

Tabla V-6. Influencia de varios agentes complejantes sobre el porcentaje de extracción del zinc.

Ión complejante	pK global de inestabilidad	[complejante] (mol/l)					
		10 ⁻¹		10 ⁻²		10 ⁻³	
		pH	%Extracción	pH	%Extracción	pH	%Extracción
Citrato (C ₆ O ₇ H ₅ ³⁻)	11,4	7,2	0	7,0	4,8	6,8	49,2
Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻)	7,6	7,0	0	6,9	14,3	6,8	65,0
Tartrato (C ₄ O ₆ H ₄ ²⁻)	2,7	7,2	65,7	6,8	73,5	6,7	76,7
Cianuro	21,4	9,1	0	7,7	11,1	6,9	76,7
Tiocianato	1,6	6,4	73,5	6,4	76,7	-	-
Fluoruro	0,7	6,5	73,8	6,4	75,2	6,4	76,7
Cloruro	0,2	6,5	74,7	6,4	76,7	-	-
Bromuro	-0,6	6,5	73,5	6,4	76,7	-	-
Ioduro	-1,3	6,5	74,2	6,4	76,7	-	-
Sin adición de complejante	-	pH = 6,4; %Extracción = 76,7					

Al analizar los datos consignados en la tabla, se observa que existe una acusada dispersión en los valores finales del pH que, obviamente, tendría que reflejarse en el tanto por ciento de extracción. Como ya se indicó el pH final depende no sólo de la sosa añadida y del zinc extraído sino también de la basicidad del propio anión complejante. Asimismo, el tanto por ciento de extracción está relacionado con el pK global de inestabilidad del complejo en la fase acuosa, y así, puede observarse que a pesar de alcanzarse un pH igual a 9,1 en presencia de cianuros, en concentración de 10^{-1} M, la extracción es nula.

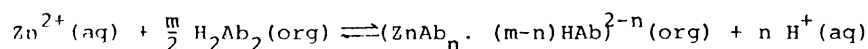
Por otra parte, la disminución de la concentración de complejante aminora lógicamente su influencia y, por tanto, el tanto por ciento de zinc extraído aumenta ya que, de todos los casos el más favorable es el de la extracción realizada sin adición de complejante alguno.

En el caso de los complejos con ligandos orgánicos más estables, citratos y oxalatos, la influencia se aprecia incluso a concentración de 10^{-3} M y sin embargo, a pesar de la mayor estabilidad del complejo no ocurre así en el caso del cianuro, para el cual, a dicha concentración, la extracción es del 76,7%. Esto puede explicarse por la mayor basicidad de este último que motiva que al pH final alcanzado, 6,9, su concentración se vea reducida aproximadamente cien veces con respecto a la inicial, ya que el pK_a del HCN es 9,2.

Finalmente, la influencia de los haluros es muy poco significativa, incluso menor que la descrita para el cobre, como es lógico dado sus pK de inestabilidad. Las pequeñas diferencias observadas en los valores del porcentaje de extracción para una concentración $10^{-1}M$ pueden ser imputables al error inherente al método analítico.

V.3 Establecimiento de la reacción de extracción.

Como el equilibrio general expresado para el zinc debe ser análogo al considerado para el cobre, el razonamiento y la sistemática a seguir para tratar de determinar la estequiometría de la especie extraída serán idénticos a los expuestos en IV.3. La reacción de extracción se formula, pues, como:



El coeficiente de distribución del zinc vendrá dado por:

$$K_d = \frac{|Zn|_{org}}{|Zn|_{aq}} = \frac{|ZnAb_n \cdot (m-n)HAb^{2-n}|_{org}}{|Zn^{2+}|_{aq}}$$

y la constante del equilibrio de extracción:

$$K = \frac{|(ZnAb_n \cdot (m-n)HAb)^{2-n}|_{org} |H^+|_{aq}^n}{|Zn^{2+}|_{aq} |H_2Ab_2|_{org}^{m/2}}$$

por tanto $\log K_d = \log K + \frac{m}{2} \log |H_2Ab_2|_{org} + n \text{ pH}$

Como la determinación de "n" requiere conocer los valores de $\log K_d$ en función del pH, se llevaron a cabo distintas series experimentales, manteniendo fija la concentración inicial de zinc en $10^{-3}M$. Se adicionó $NaNO_3$ de forma que su concentración fuese 0,1M en todos los casos, por lo que la fuerza iónica de las disoluciones se mantuvo prácticamente constante. Como fase orgánica se emplearon disoluciones de ácido abiótico en tolueno 10^{-2} ; $3 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$ y $10^{-1}M$. La concentración de abiótico no puede ser menor porque el requisito de mantenerse prácticamente constante durante la extracción apenas si se cumple cuando la concentración del ácido es $10^{-2}M$. A concentraciones superiores se producen los efectos repetidamente mencionados de dispersión en la fase acuosa. En la tabla V-7 se recogen los resultados obtenidos; a partir de ellos pueden calcularse los coeficientes de distribución, cuyos valores representados frente al pH se muestran en la figura V-7.

Puede observarse que aparece una familia de rectas cuya pendiente aumenta al disminuir la concentración de ácido abiótico y que son prácticamente coincidentes, si se extrapolan, a $pH = 7$. Esto concuerda con lo descrito en el apartado V.2.2, ya que en la figura V-3 se observa que a $pH = 7,0$ la concentración inicial de abiótico en la fase orgánica deja de tener influencia sobre la extracción de zinc y, por lo tanto, sobre el coeficiente de distribución.

Tabla V-7. Ensayos para la determinación de la estequiometría de la especie extraída.

HAb _{org} (mol/l)							
10 ⁻²		3.10 ⁻²		5.10 ⁻²		10 ⁻¹	
pH	mg/l Zn(II) final aq.	pH	mg/l Zn(II) final aq.	pH	mg/l Zn(II) final aq	pH	mg/l Zn(II) final aq
6,1	53	5,5	58	5,4	57	5,1	57
6,2	48	5,8	50	5,7	53	5,4	51
6,4	36	5,9	46	6,0	35	5,7	37
6,5	24	6,0	44	6,2	26	5,9	29
6,6	16	6,2	31	6,5	16	6,1	26
6,7	12	6,5	17	6,7	8,8	6,4	15

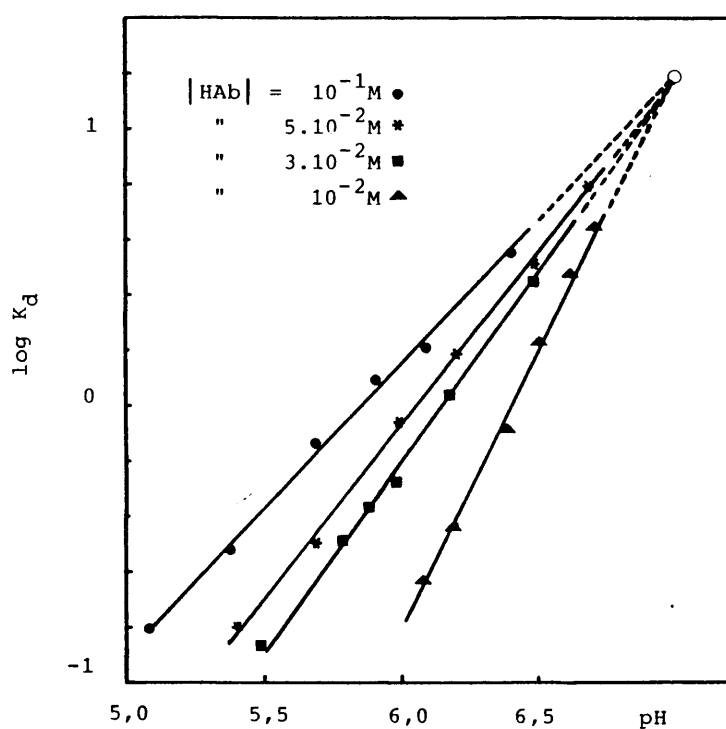


Figura V-7. Representación del logaritmo del coeficiente de distribución del zinc en función del pH a varias concentraciones de ácido abiético.

Sin embargo los objetivos que se perseguían con respecto al conocimiento de la composición de la especie extraída no pueden alcanzarse mediante este procedimiento, al contrario de lo que ocurría en el caso del cobre, ya que al corresponderse la pendiente con el número de abietatos unidos al catión metálico y ser variable en el intervalo estudiado, lo único que puede

concluirse es que no debe de formarse una única especie. En efecto, cuando la concentración de abiético es $10^{-2}M$, la relación abietatos/zinc sería 2:1, como debe de ocurrir usualmente; en cambio, si dicha concentración es $10^{-1}M$, la relación sería 1:1, lo cual no sería explicable a menos que se extrajese una sal básica, aunque también hay que tener en cuenta que la concentración de abiético en la fase orgánica no es absolutamente constante. Entre ambas concentraciones cabe esperar que lo que existan sean mezclas de especies en distintas proporciones.

No obstante estos resultados, se procedió, al igual que en el caso del cobre, a la realización de los espectros UV e IR de la fase orgánica extraída que, en este caso, es incolora y no es capaz de absorber luz visible.

El espectro UV (fig. V-8) presenta una banda con un máximo bien definido a la misma longitud de onda que el abiético, pero con mayor absorbancia, al igual que ocurría en el caso del cobre, lo que quiere indicar la presencia de una nueva especie en la disolución orgánica.

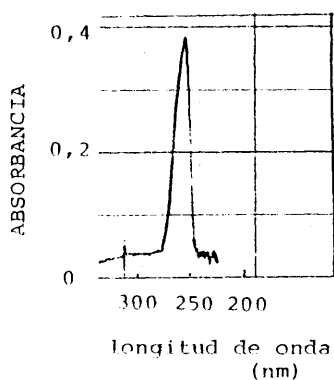


Figura V-8. Espectro UV de la fase orgánica después de la extracción.

Con respecto al espectro IR (fig. V-8) ocurre que también aparece una banda situada en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión de los carboxilatos metálicos, que no existía en el espectro del ácido abiético realizado en las mismas condiciones. Esta banda es similar en aspecto e intensidad a la que presentaba el abietato de cobre, por lo que tampoco permite la determinación cuantitativa del zinc en la fase orgánica en las condiciones habituales de trabajo, y se diferencia de la del cobre en que aquella aparecía a 1595 cm^{-1} mientras que ésta lo hace a 1570 cm^{-1} .

Asimismo, se realizó el espectro IR de la fase orgánica obtenida al extraer adicionando amoníaco como base, resultando ser idéntico al anteriormente descrito.

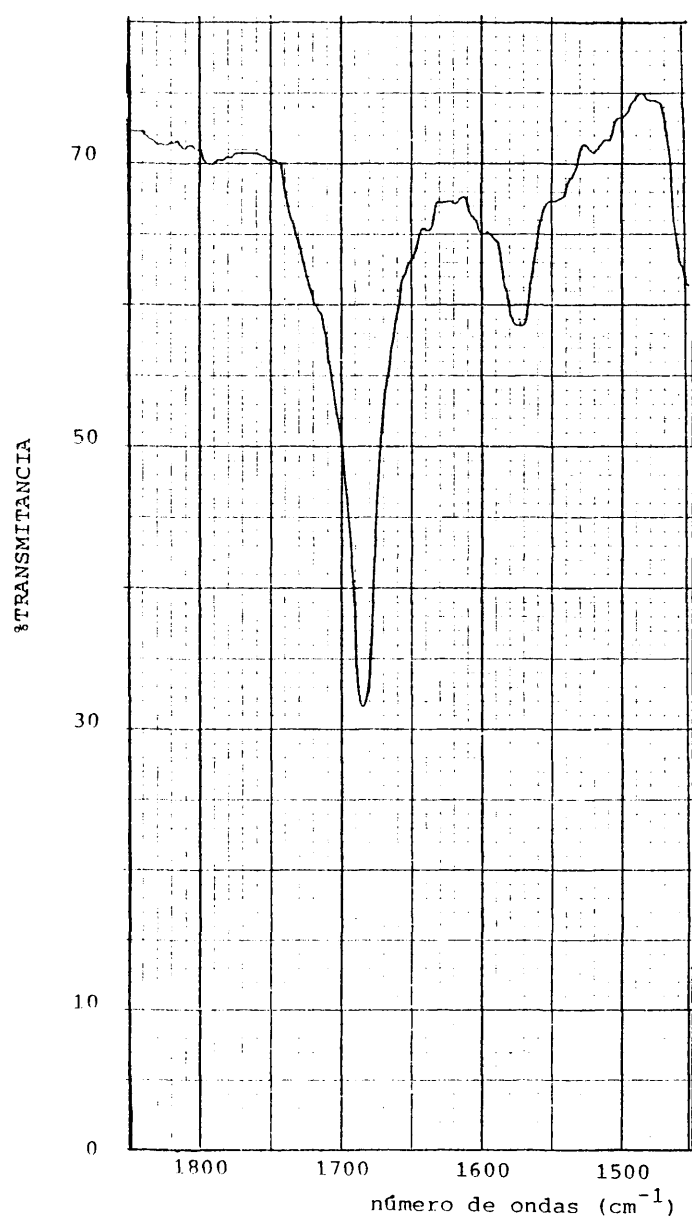


Figura V-9. Espectro IR de la fase orgánica después de la extracción del zinc.

V.4 Extracción con colofonia.

Para realizar este estudio se utilizaron disoluciones de sulfato de zinc de concentración molar sensiblemente igual a las utilizadas en el caso del cobre (0,05M) que, en este caso fueron de 3,2 g/l. La concentración de la disolución de colofonia fué también 1,0N en ácidos y, asimismo, se realizaron dos series de ensayos empleando en la primera de ellas hidróxido sódico y en la segunda, óxido de calcio. Los resultados obtenidos se reflejan en las tablas V-8 y V-9.

Tabla V-8. Variación de la extracción del zinc con la cantidad de hidróxido sódico añadida.

[NaOH] (eq/l)	pH final	g/l de zinc finales	%Extracción
$2,5 \cdot 10^{-2}$	4,7	2,87	10,3
$3,8 \cdot 10^{-2}$	4,9	2,63	17,8
$5,0 \cdot 10^{-2}$	5,0	2,07	35,3
$6,3 \cdot 10^{-2}$	5,1	1,96	38,7
$7,5 \cdot 10^{-2}$	5,3	1,29	59,7
$8,8 \cdot 10^{-2}$	5,4	0,91	71,5
10^{-1}	5,5	0,56	82,5
$1,3 \cdot 10^{-1}$	5,6	0,15	95,3
$1,4 \cdot 10^{-1}$	5,8	0,06	98,1
$1,5 \cdot 10^{-1}$	6,0	0	100

Tabla V-9..Variación de la extracción del zinc con la cantidad de cal añadida.

eq/l de cal añadidos	pH final	g/l de zinc finales	%Extracción
$7,6 \cdot 10^{-2}$	4,6	2,94	8,1
10^{-1}	4,7	2,78	13,1
$1,5 \cdot 10^{-1}$	4,8	2,37	25,9
$2,0 \cdot 10^{-1}$	5,1	1,73	45,9
$2,5 \cdot 10^{-1}$	5,2	1,17	63,4
$3,0 \cdot 10^{-1}$	5,5	0,70	78,2
$3,5 \cdot 10^{-1}$	5,6	0,38	88,1
$4,0 \cdot 10^{-1}$	5,8	0,11	96,6
$4,5 \cdot 10^{-1}$	6,1	0,05	98,4
$5,0 \cdot 10^{-1}$	6,3	0	100

Al comparar los resultados de las tablas V-8 y IV-14, se aprecia que la extracción total no se consigue para el zinc hasta un pH final igual a 6,0, para lo que se precisa añadir $1,5 \cdot 10^{-1}$ eq/l de NaOH, mientras que, en el caso del cobre, se conseguía a pH = 5,0 y con una adición ligeramente superior a 10^{-1} eq/l de base. A análogas conclusiones sobre el mayor consumo de base para el zinc, se llega comparando las tablas V-9 y IV-15.

Las diferencias de comportamiento en la extracción cuando se utiliza una u otra base se manifiestan más claramente representando los equivalentes/litro añadidos frente al

tanto por ciento de extracción (fig. V-10). Al igual que ocurría en el caso del cobre, se necesita mucha menor cantidad de base en equivalentes cuando se utiliza sosa que al añadir óxido de calcio. La explicación de estos hechos es, sin duda, la misma que en el caso del cobre, es decir, la escasa solubilidad de la cal que, además, es función del pH de la disolución acuosa.

V.5 Reextracción del zinc.

De manera semejante al caso del cobre, era previsible que la adición de disoluciones de ácido sulfúrico a la fase orgánica después de la extracción, desplazara el equilibrio en el sentido de que el zinc pasase nuevamente a la fase acuosa, es decir, condujera a su reextracción.

Con el fin de comprobar si esto era posible y si su comportamiento era similar al del cobre, se realizó una serie de experimentos en los que se utilizó una fase orgánica con 60 mg/l de zinc, es decir, de molaridad prácticamente idéntica a la empleada en la reextracción del cobre, que también se había obtenido utilizando ácido abiético 0,1M y adicionando sosa. Los resultados que se recogen en la tabla V-10 indican que, si bien el porcentaje de reextracción aumenta con la cantidad de ácido añadida y disminuye al aumentar el pH final alcanzado, se necesita en este caso un exceso de H_2SO_4 algo inferior al 10% con respecto

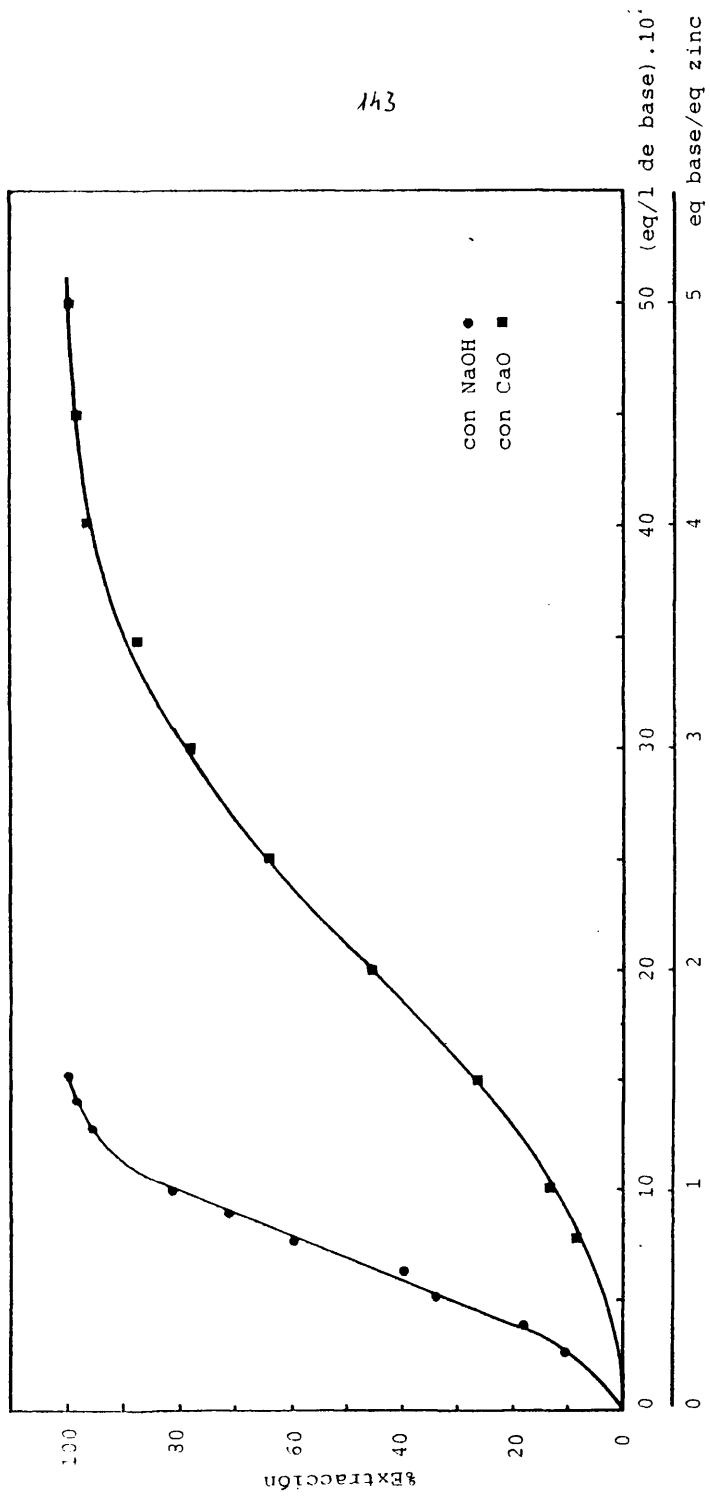


Figura V-9. Variación de la extracción con los equivalentes de base añadidos.

Tabla V-10. Reextracción del zinc extraído con ácido abiético.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (mol/l)	pH final	%Reextracción
$5 \cdot 10^{-5}$	5,8	20,1
10^{-4}	5,7	30,8
$2 \cdot 10^{-4}$	5,6	46,2
$4 \cdot 10^{-4}$	5,5	57,7
$5 \cdot 10^{-4}$	5,4	63,5
$7 \cdot 10^{-4}$	5,3	76,9
$9 \cdot 10^{-4}$	5,0	92,3
10^{-3}	4,8	100

a la relación estequiométrica. Esta variación no es muy significativa teniendo en cuenta las disoluciones tan diluidas en ácido que se han utilizado.

La diferencia más destacable que se aprecia con respecto a la reextracción del cobre es el pH final obtenido para cada una de las adiciones de ácido realizadas y así, el 100% de reextracción se alcanza para un pH igual a 3,7 en el caso del cobre y 4,8 en el del zinc, siendo interesante destacar que a éste último pH la reextracción del cobre sería prácticamente nula. La diferencia

de aproximadamente una unidad en el pH en las extracciones del cobre y del zinc tiene gran significación, ya que en ese intervalo se producen variaciones tanto de extracción como de reextracción, próximas al 100%.

La representación de los datos de la tabla V-10 proporciona una curva típica de reextracción y, por tanto, de hábito análogo a la del cobre (fig. V-11) pero con el decalaje de pH ya indicado.

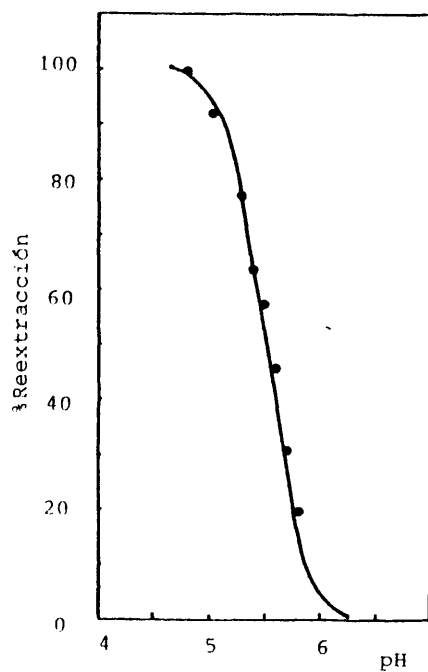


Figura V-11. Curva de reextracción del zinc.

Tabla V-11. Reextracción del zinc extraído con colofonia.

$ \text{H}_2\text{SO}_4 $ (mol/l)	pH final	%Reextracción
$5,0 \cdot 10^{-3}$	5,4	10,7
10^{-2}	5,3	22,4
$1,5 \cdot 10^{-2}$	5,2	32,3
$2,5 \cdot 10^{-2}$	5,1	51,4
$3,0 \cdot 10^{-2}$	5,0	63,3
$4,0 \cdot 10^{-2}$	4,8	83,0
$4,5 \cdot 10^{-2}$	4,7	92,5
$5,0 \cdot 10^{-2}$	4,5	100

La reextracción total del zinc se consigue con una relación $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn(II)}$ 1:1 lo que ratifica lo comentado con respecto al exceso de ácido necesario para la reextracción con ácido abiético. El pH al que se reextrae es al igual que en el caso del cobre, y por idénticas razones, inferior a cuando se trabaja con disoluciones previamente extraídas con ácido abiético, aunque la diferencia entre ambos casos es menor para el zinc por el exceso de ácido que se había necesitado.

El decalaje entre los pH de reextracción de fase orgánica con colofonia entre el cobre y el zinc es, pues, aún mayor que

cuando se utilizó ácido abiético como extractante, ya que en este caso la reextracción total del cobre se conseguía a pH = 2,8 y la del zinc se logra a pH = 4,5.

Los datos son coherentes y conducen a una curva de reextracción similar a la de la figura V-9. Al igual que en el caso del cobre, con objeto de conseguir disoluciones más concentradas en zinc con vistas a las posibles aplicaciones tecnológicas, se realizó la reextracción con una relación fase orgánica/fase acuosa 10:1, empleando una disolución diez veces más concentrada en ácido sulfúrico que la utilizada cuando la reextracción fué total, es decir, que la relación $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn(II)}$ = 1:1, obteniéndose un resultado plenamente satisfactorio ya que la concentración de zinc en fase acuosa fué, finalmente, de 32 g/l.

148

113

Aunque se salía de los objetivos de este trabajo, en vista de los buenos resultados obtenidos para el Cu(II) y el Zn(II) , se estimó conveniente realizar unos ensayos exploratorios de las posibilidades como extractante del ácido abiético con otros cationes metálicos. A tal efecto, se eligieron cationes próximos al Cu(II) y al Zn(II) en la tabla periódica, tales como: Fe(II) y Fe(III) , Co(II) , Ni(II) y Cd(II) , comprobándose que en todos los casos se consigue una extracción considerable, si bien el Fe(II) y el Fe(III) presentan problemas en cuanto a su manipulación por aparecen fases sólidas que se separan con dificultad.

Al realizarse únicamente ensayos aislados, en condiciones análogas a las de extracción del cobre y del zinc, no se han conseguido rendimientos mayores del 80%. Sin embargo es previsible que dicho porcentaje pueda ser mejorado realizando un estudio sistemático para encontrar las condiciones óptimas de extracción.

148

VII. CONCLUSIONES

El estudio realizado permite establecer las conclusiones siguientes:

1. Por primera vez se utilizan el ácido abiético y la colofonia, procedente de la resina del pino, disueltos en tolueno como agentes de extracción del Cu(II) y del Zn(II) con resultados suficientemente satisfactorios tanto con perspectivas analíticas como industriales.

2. Se ha comprobado que las propiedades espectroscópicas UV e IR del ácido abiético se corresponden con las descritas en la bibliografía para otros ácidos carboxílicos y que, asimismo, la colofonia no presenta diferencias significativas.

3. Se ha puesto a punto un método para determinar el contenido de ácido abiético en la colofonia empleada mediante espectroscopía UV, empleando patrones internos, que permite superar los inconvenientes que presentan otros métodos, ya descritos, debidos a interferencias.

4. El pH es la variable de mayor influencia en la extracción, tanto en el caso del Cu(II) como en el del Zn(II), si bien su cuantía se modifica en función de la naturaleza de la base añadida y de si se emplea o no un sistema amortiguador.

5. Aunque el intervalo de pH en que se produce la extracción depende de factores tales como la concentración del catión en disolución, la del extractante, la presencia o ausencia de sis

temas reguladores del pH etc., puede concluirse que en el caso del Cu(II) la extracción nunca se inicia para valores de pH inferiores a 3,0 y en el del Zn(II), para valores de pH inferiores a 4,5.

6. Operando con concentraciones de catión en fase acuosa de $10^{-3}M$ y de extractante en fase orgánica de 0,1M se consigue la extracción del 100% del Cu(II) en una sola etapa a pH = 5,6 con sistema amortiguador ácido acético-acetato sódico 0,2M, y la del Zn(II) en presencia de amoniacó, también en una sola etapa, a pH = 6,9.

7. Para un pH dado, un aumento de la concentración de extractante en la fase orgánica incrementa el porcentaje de extracción, tanto del Cu(II) como del Zn(II). Este efecto se hace tanto menos acusado a medida que se eleva el pH de extracción.

8. La adición de especies formadoras de complejos catiónicos con el Cu(II) o el Zn(II), como el ión acetato o el amoniacó, puede favorecer la extracción del catión metálico.

9. La presencia de especies formadoras de complejos en concentraciones tales que conduzcan a formas predominantes aniónicas, disminuyen el rendimiento de extracción, tanto más cuanto mayor sea la estabilidad de los complejos que formen, pudiendo incluso llegar a anularla.

10. La extracción del cobre presenta un máximo cuando se emplean sistemas amortiguadores ácido acético-acetato sódico de concentración 0,2M, lo cual es consecuencia de lo apuntado en las dos conclusiones anteriores.

11. La estequiometría de la especie extraída en el caso del cobre se corresponde con la de la fórmula $\text{CuAb}_2 \cdot 4 \text{HAb}$, válida en el intervalo de concentraciones estudiado.

En el caso del zinc todo parece indicar que la especie extraída no es única, por lo que no se le puede atribuir una estequiometría definida.

13. Los espectros de las fases orgánicas extraídas son de apariencia similar a las de las disoluciones de ácido abiético. Sin embargo en la zona UV la absorbancia en el máximo se incrementa y en el IR aparecen sendas bandas características de los abietatos de Cu(II) y Zn(II) a 1595 y 1570 cm^{-1} , respectivamente.

14. La extracción del cobre con colofonia 1,0N en tolueno de disoluciones cuya concentración es de 3 g/l se consigue con rendimientos del 100% en una sola etapa, mediante la adición de sosa hasta alcanzar un pH de 5,0 o de cal hasta alcanzar un pH de 5,3.

15. Análogamente, la extracción del zinc en las mismas condiciones de concentración de colofonia y de catión se consigue también con sosa o cal a pH de 6,0 y 6,3 respectivamente.

16. La reextracción de ambos cationes de la fase orgánica se consigue con la máxima facilidad empleando disoluciones de ácido sulfúrico en cantidades estequiométricas.

17. Modificando la concentración de ácido en la disolución reextractante se puede conseguir una disolución del catión al menos diez veces más concentrada que la inicial.

Esta circunstancia abre un amplio campo de posibilidades para la colofonia, no sólo como agente descontaminante de vertidos hídricos, sino para la recuperación y reciclado de los cationes extraídos.

18. Por vía exploratoria se ha comprobado que también son extraíbles en mayor o menor cuantía cationes en disolución acuosa tales como: Fe(II) y (III), Co(II), Ni(II) y Cd(II), lo cual permite proponer tanto al ácido abiético como a la colofonia como nuevos reactivos de extracción de cationes metálicos.

(5.2.2)

VIII. BIBLIOGRAFIA

1. PRESIDENCIA DEL GOBIERNO; "Industrias Metálicas básicas", Subsecretaría de Planificación, Madrid, 1977.
2. GARCIA ALVAREZ, J.M.; Tesis Doctoral, Facultad de CC. Químicas, Madrid, 1976.
3. TRASER, G. y JAYME, G.; Wochenbl. Papierfabr., 11-12, 391 (1973).
4. DOCUMENTO DE LA COMISION DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS; COM(81) 281 final, Bruselas, 17 de Junio de 1981.
5. GENGE, L.A.; Anal. Chem., 31, 1750 (1959).
6. HOLBOIM, B. y AVELA, E.; Acta Acad. Aboensis, B, 31, 1 (1971).
7. BRICE, B.A.; J. Opt. Soc. Amer., 30, 152 (1940).
8. JIMENEZ, S. y CARTAGENA, M.C.; trabajo pendiente de publicación.
9. RITCHIE, P.I. y Mc BURNEY, L.F.; J. Am. Chem. Soc., 71, 3736 (1949); 72, 1197 (1950).
10. FUKUCHY y col.; Tokyo Gakugei Daigaku Kiyo, 26, 170 (1974).
11. HARRIS, G.C.; "Wood Resins", Wood Chemistry, Reinhold New York (1952).

12. EDWARDS, O.E. y HOWE, R.; Can. J. Chem., 37, 760 (1959).
13. GREEN, B., HARRIS, A. y WHALLEY, W.B.; J. Chem. Soc., 4715 (1958).
14. WENKERT, E. y CHAMBERLIN, J. W.; J. Am. Chem. Soc., 81, 688 (1959).
15. EDWARDS, O.E. y HOWE, R.; Chem. and Ind., 629 (1958).
16. THOI, L.V. y DELEPINE, M.; Compt. rend., 247 1343 (1958).
17. BURGSTAHLER, A.W., MARX, J.N. y ZINKEL, D.F.; J. Org. Chem., 34, 1550 (1969).
18. WENKERT, E. y BUCKWALTER, B.L.; J. Am. Chem. Soc., 12, 4367 (1972).
19. LAZAREV, M.Y., STREMOK, I.P. y STRIZMAKOV, S.; Sin. Org. Soedin., 70, 118 (1971).
20. HARRIS, G.C. y SANDERSON, T.F.; J. Am. Chem. Soc., 70, 338 (1948).
21. HAYS, J.T., DRAKE, A.E. y PRATT, Y.; Ing. Eng. Chem., 39, 1129 (1947).
22. MOSKVIN, R.F., DOKTOROVA, L.I. y SHUSKHINA, E.N.; Zavod. Lab., 11, 1237 (1973).

23. JAYME, G. y TRASER, G.; Wochenbl. Papierfabr., 23, 61 (1969).
24. HUDY, J.A.; Anal. Chem., 31, 1754 (1959).
25. BRUUN, H.H. y PENSAR, G.; Acta Chem. Scand., 19, 531 (1965).
26. JOYE, N.M. y LAWRENCE, R.W.; J. Chem. Eng. Data, 12, 279 (1967).
27. HOLBOLM, B., AVELA, E. y PEKKALA, S.; J. Am. Oil Chem. Soc., 9, 397 (1974).
28. PELIGOT, M.E.; Ann. Chim. Phys., 5, 5 (1842).
29. AFANASEV, A., NIKOLAEV, V. y KOROLEVA, T.I.; Radiokhimiya, 8, 696 (1966).
30. BLAKE, C.A. y col.; Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 28, 289 (1958).
31. MEYERS, D.A. y Mc DONALD, R. L.; J. Am. Chem. Soc., 89, 486 (1967).
32. HIBBITS, J.O., DAVIS, W.F. y MEINKE, M.R.; Talanta, 4, 101 (1960).
33. BAES, C.F.; J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 707 (1962).

34. RICO, M.I., CLIMENT, M.D. y JIMENEZ, S.; An. Quim., 75, 571 (1979).
35. SELENI, L. y FUSSI, F.; Chim. Ind., 40, 193 (1958).
36. GINDIN, L.M., FEDYASHINA, A.F., YUDELEVICH, I.G. y ARTYUKHIN, P.I.; Chem. Abstr., 69, 13388 g (1968).
37. ROZEN, A.M. y MIHAILICHENKO, A.I.; Russ. J. Inorg. Chem., 12, 856 (1967).
38. ALEKPEROV, R.A., GEIBATOVA, S.S. y MAKOV, N.N.; Russ. J. Inorg. Chem., 14, 281 (1969).
39. GINDIN, L.M., BOBIKOV, P.I., KOUBA, E.F., LOPP, I.F., ROZEN, A.M., TEROGANESOV, N.A. y ZAGARSKAYA, N.I.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 122, 445 (1958).
40. ILYUVIEVA, G.V.; Tsvetn. Metal., 36, 1 (1963).
41. PYATNITSKII, I.V. y SUKHAN, V.V.; Ukr. Khim. Zh., 36, 97 (1970).
42. FLAKSIN, I.N. y STRIZHKO, V.S.; Ionoobmen i Ekstraktsion Metody V. Khim-Oboqat Protsessakh. Akad. Nauk. SSSR Inst. Gorn. Dela, 58, (1965).
43. GALKINA, L.L.; Radiokhimiya, 8, 358 (1966).
44. CORNEA, A. y SEGARCEANU, T.; Ind. Chim. Belge, 32, 335 (1967).

45. DE, A.K. y RAY, V.S.; Sepn. Sci., 7, 409 (1972).
46. FEDYASHINA, A.F., YUDELEVICH, I.G., GINDIN, L.M. y STROKINA, T.G.; Izv. Sibitsch. Otd. Akad. Nauk. SSSR, 1, 83 (1966).
47. GALKINA, L.L. y MARKMAN, A.L.; Uzberksk.Khim. Zh., 2, 53 (1960).
48. FLETCHER, A.W. y FLETT, D.S.; "Solvent Extraction Chemistry of Metals", Mc Millan, Londres (1966).
49. SHIKHEEVA, L.V.; Zap. Leningr. Gom. Inst., 42, 71 (1963).
50. EFENDIEV, G. Kh. y ALEKPEROV, R.A.; Azerb. Khim. Zh., 3, 117 (1962).
51. EFENDIEVA, N.G. y ALEKPEROV, R.A.; Azerb. Khim. Zh., 2, 110 (1965).
52. ALEKPEROV, R.A., GEIBATOVA, S.S. y AKHUNDOVA, Z.A.; Azerb. Khim. Zh., 6, 123 (1964).
53. OLTEANU, M., MIRA, E. y MOLDOVAN, I.; Rev. Chim. (Bucarest), 14, 318 (1963).
54. FLETCHER, A.W.; U.S. Patent, 3.055.754 (1962).
55. BAUER, D.J. y LINDSTROM, R.E.; U.S. Bur. Mines Rept. Invest., n° 6396 (1964).

56. SHIKHEEVA, L.V.; Russ. J. Inorg. Chem., 10, 808 (1965).
57. PIETECH, R. y SINIC, M.; Anal. Chim. Acta, 49, 51 (1970).
58. BIFFEN, F.M.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6, 169 (1934).
59. FUJINAGA, T., KOYAMA, M. y TSURUBO, S.; Nippon Kagaku Zasshi, 84, 128 (1963).
60. NOVAK, M. y HAVEL, A.; J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 531 (1967).
61. KUZNETSOV, E.M. y TSYGANOV, G. A.; Vestn. Karakalp. Filiala Akad. Nauk. Uz. SSSR, 3, 42 (1964).
62. KHOL'KIN, A.I. y GINDIN, L.M.; Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk. SSSR, 1, 57 (1970).
63. KORPUSOV, G.V., KORPUSOVA, R.D., VAKS, G.L. y PATRUSHEVA, E.N.; Russ. J. Inorg. Chem., 14, 1004 (1969).
64. GINDIN, L.M., BOBIKOV, P.I., KOUBA, E.F. y BUGAEVA, A.V.; Russ. J. Inorg. Chem., 5, 906 (1960).
65. KREIMER, S.E., TUZHILINA, N.V., GAEVA, L.M. y LOMEKHOV, A.S.; Zh. Analit. Khim., 16, 303 (1961).
66. KREIMER, S.E., TUZHILINA, N.V. y LOMEKHOV, A.S.; Zh. Analit. Khim., 18, 1080 (1963).

67. PIETSCH, R.; Anal. Chim. Acta, 53, 287 (1971).
68. SIKHAN, V.V., PYATNITSKY, I.V. y SAKHNO, A.G.; Zh. Analit. Khim., 28, 541 (1973).
69. PEREZ SARMENTERO, J., MOLINA, A. y JIMENEZ, S.; An. Quim., 75, 553 (1979).
70. CARTAGENA, M.C., MOLINA, A. y JIMENEZ, S.; An. Quim., 77, B, 103 (1981).
71. TANAKA, M., NAKASUKA, N. y SASANE, S.; J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2591 (1969).
72. TANAKA, M. y NIOMONI, T.; J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 43 (1965).
73. JIMENEZ, S., CASTAÑEDA, E. y PEREZ SARMENTERO, J.; An. Quim., 77, B, 344 (1981).
74. SUKHAN, V.V. y SKACHKOVA, F.S.; Zavodsk. Lab., 36, 1029 (1970).
75. SANDELL, E.B.; "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience, New York (1950).
76. HARVEY, B.G., HEAL, H.G., MADDOCK, A.G. y ROWLEY, E.L.; J. Chem. Soc., 1010 (1947).

77. HÖK - BERNSTRÖM, B.; Svensk. Kem. Tidskr., 68, 34 (1956).
78. MILLS, G.F. y WHETSEL, H.B.; J. Am. Chem. Soc., 77, 4690 (1955).
79. DE, A.K. y RAY, U.S.; Sepn. Sci., 6, 25 (1971).
80. ADAM, J. y PRIBIL, R.; Talanta, 21, 113 (1974).
81. RAO, C.N.; "Espectroscopía UV-visible", Ed. Alhambra, Madrid 1970.
82. RINGBOM, A.; Z. Anal. Chem., 115, 332 (1939).
83. WOLF, K.L. y METZGAR, L.; Ann., 563, 157 (1949).
84. GOODMAN, D.S.; J. Am. Chem. Soc., 80, 3887 (1958).
85. TESTING METHOD OF SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE, METHOD SCAN-T 11:72, Svansk. Papperstidn, 75, 217 (1972).
86. Idem, Ibid. 75, 243 (1972).
87. PINO PEREZ, F. y VALCARCEL CASAS, M.; "Equilibrios iónicos en disolución, Análisis volumétrico", Universidad de Sevilla, 1975.

88. BERMEJO, F. y PRIETO, A., "Aplicaciones Analíticas del AEDT y similares", E.U.C., Santiago de Compostela, 1960.
89. MARCUS, Y. y ELIEZER, J.; J. Phys. Chem., 66, 1661 (1962).
90. KIDA, S.; Bull. Soc. Japan, 34, 962 (1961).
91. RICE, N.M. y SMITH, M.R.; Can. Met. Quart., 12, 341 (1973).

